



TITLE:

重い電子化合物の中性子散乱(重い電子,重い電子系若手秋の学校,講義ノート)

AUTHOR(S):

横山, 淳

CITATION:

横山, 淳. 重い電子化合物の中性子散乱(重い電子,重い電子系若手秋の学校,講義ノート). 物性研究 2012, 97(4): 675-701

ISSUE DATE:

2012-01-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/169664>

RIGHT:

重い電子化合物の中性子散乱

茨城大学 理学部 横山 淳

1 はじめに

近年、重い電子系物質に関する研究は多様化する傾向にあり、そこでは重い電子状態の形成に関する基本的性質の理解を目指した研究に加え、異方的超伝導、多極子秩序、ラットリングと電子の相関、量子臨界点近傍での非フェルミ液体的挙動など、新奇量子状態の起源の解明に向けた研究が精力的に行われている。それらに対する実験では、純良な結晶の作成や多重極限下での巨視量測定とともに、微視測定は欠くことができない手法である。これまで重い電子系の研究に適用されている微視的な測定手法は多岐にわたっており、例えば核磁気共鳴 (NMR) は異方的超伝導の対称性や磁気揺らぎとの相関などの解明に重要な寄与を果たし、共鳴 X 線散乱 (RXS) は多極子秩序の秩序変数の同定に決定的な役割を担うようになった。また、最近の角度分解光電子分光 (ARPES) に関する実験技術の進歩は目覚ましく、これによって重い電子状態に寄与する f 電子の遍歴的な挙動が明らかになってきた。中性子散乱は対象物質の磁気的性質（磁気秩序や磁気揺らぎ）や、さらに格子系の性質（原子位置やフォノンなど）を微視的に明らかにする基本的かつ直接的な実験手法として重い電子系の研究に用いられてきた。今後も中性子散乱の手法は、重い電子系のみならず強相関電子系の物理の発展に主要な役割を果たすことが期待されるが、一方、中性子散乱は原子炉や加速器といった大型施設の利用を前提とした実験であるため、多少敷居が高いと感じる方がいるかもしれない。しかし、実験に必要な物理の基礎知識をもち、共同利用申請など実験に必要な手続きを踏めば、ほとんどの方々にとって中性子散乱は気軽にできる実験と私は考えている。本テキストでは、中性子散乱実験にそれほど精通していない方々を対象にし、まず中性子散乱に対する基礎からはじめ、重い電子系が示す様々な物理現象に対する中性子散乱の適用例を紹介したい。また、重い電子系物質のうち、中性子散乱実験が現象の理解に対し一定の役割を果たしている、ウラン化合物の「隠れた秩序」の問題についても少し触れてみたい。

2 中性子散乱に関する理論的な基礎知識

この章では、中性子散乱の理論的背景を教科書を一通り学習せずとも大まかにつかめるように、簡単に説明していく。よって、数式の展開について省略している部分が多々あるが、もしそれについて詳しい情報が欲しい場合や、さらに深い理論的背景が必要な場合は、教科書 [1, 2] を参照していただきたい。より実験に近い知識に関しては、教科書 [3-5] が詳しい。日本語のテキストでは、例えば教科書 [6, 7] がある。また、以下ではスピン偏極をしていない中性子を対象物質に入射した場合について議論を進めていく。スピン偏極した中性子を用いる実験は、非偏極中性子散乱実験に比べて行われる頻度は少ないかもしれないが、磁性研究を進める上で強力な手法であるので、必要な場合は例えば文献 [2, 3] を参照していただきたい。

2.1 中性子の性質

中性子は、陽子とほぼ等しい質量 m をもち、電荷は 0 の粒子である。また、中性子は $1/2$ のスピンをもつために、 μ_n という磁気モーメントをもっている。中性子における各物理量の大きさは表 1 に示すとおりである。中性子散乱実験では、原子炉や加速器で生成された中性子を物質に照射し、そこで散乱された中性子の数や散乱方向、エネルギーを測定することによって、物質の性質を調べている。特に、物質に入射された中性子が物質内を透過する際、後に示すように中性子は物質中の原子核との核力や電子がもつ磁気モーメントとの磁気相互作用により散乱されるが、中性子には量子力学の基本的性質として波動性を持つので、一定の条件のもとでは散乱された中性子に干渉効果が起こり、特定の波数やエネルギーをもった散乱中性子が大きな強度で検出される。検出器で観測される中性子の強度の波数およびエネルギー変化はちょうど、物質中の原子核や電子の磁気モーメントの空間構造や時間変化（揺らぎ）の Fourier 変換されたものに対応するため、これをもとに物質中の格子や磁気に関する微視情報を得ることになる。

中性子は、エネルギー E と波数 k の間に $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ という分散関係をもち、これに物理定数を代入すると、 $E = 2.072 k^2$ が得られる。ただし、 E および k の単位はそれぞれ meV および \AA^{-1} である。入射中性子として例えば結晶

表 1 中性子に関する物理量。

質量	$m = 1.675 \times 10^{-27} \text{ kg}$
電荷	0
スピン	1/2
磁気モーメント	$\mu_n = -\gamma\mu_N = -1.913\mu_N$
核磁子 (nuclear magneton)	$\mu_N = 5.051 \times 10^{-27} \text{ J/T}$

中の原子間距離程度の波長 ($= 2\pi/k$) である 1-10 Å を選べば、そのときのエネルギーは 82 – 0.82 meV 程度となり (温度に換算すると 950 – 0.95 K 程度)、これは重い電子系をはじめ強相関電子系や磁性体などで興味あるエネルギースケールと重なる。よって、中性子散乱では、弾性散乱実験によって対象物質の空間的な情報を得られるだけでなく、非弾性散乱実験を行うことにより対象物質の揺らぎの情報を直接得ることができる。このことは、系の微視的性質を解明する上で非常に大きなアドバンテージとなる。通常、原子炉や加速器で生成され物性実験に用いる中性子は、そのエネルギーによって熱中性子 (thermal neutron: $\sim 5 - 100 \text{ meV}$) と冷中性子 (cold neutron: $\sim 0.1 - 10 \text{ meV}$) に分けられる。実際に測定に利用できる中性子のエネルギーは分光器に依存し、通常は、入射中性子のエネルギーや走査可能範囲などのスペックが各分光器で公表されている。実験する際は、測定したい波数空間やエネルギー変化に応じて、適切な分光器を選ぶことが大切である。

2.2 中性子と物質の相互作用

中性子が対象物質 (散乱体) に照射されると、散乱体中で中性子は対象物質を構成する原子核や磁気モーメントと相互作用し散乱される。中性子は前述のように電荷をもたない粒子であるため、電荷によるクーロン相互作用は存在しない。物質との相互作用は主に中性子と物質中の原子核に働く核力、さらに中性子の磁気モーメントと物質中の電子に起因する磁気モーメントの間に働く磁気相互作用となる。

まず、中性子と物質中の原子核の間に働く核力について考えてみる。核力は原子核の広がり ($\sim 10^{-14} \text{ m}$) 程度の距離にしか働かない相互作用であるので、通常の物性研究で用いる入射中性子の波長 ($\sim 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) に比べて非常に小さい。よって核力による相互作用は

$$V_n = \frac{2\pi\hbar^2}{m} b \delta(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

のように、その空間分布は δ 関数となる。ここで、 b は核散乱長とよばれ、原子核の種類や同位体によって決まった値を持つ。多くの元素では b は正の実数値をとるが、核種によっては負になったり複素数になる場合がある。これは、中性子の原子核による散乱は、核力によるポテンシャル散乱が主要な機構であるが、場合によっては中性子が一時的に原子核と複合核を作り、その後放出されるような機構も存在するためである。各元素や同位体の b の平均値は中性子散乱の標準的な教科書に表として記載されており、例えば National Institute of Standards and Technology (NIST) の Web ページにも示されている [8]。

一方、物質の中には電子が電荷 $-e$ 、スピン s (方向成分の固有値は $\pm 1/2$)、運動量 \mathbf{p} を持って運動している。中性子が物質中を通過する際、中性子の磁気モーメントは、電子のスピン磁気モーメント ($\mu_e = -2\mu_B s$) がつくる磁場と、電子が運動することによって生じる磁気モーメント (軌道磁気モーメント) がつくる磁場の影響を受ける。それぞれは電磁気学を用いて計算でき、中性子の磁気モーメントが受ける磁場は、

$$\mathbf{H} = \nabla \times \frac{\mu_e \times \mathbf{R}}{R^3} - \frac{2\mu_B}{\hbar} \frac{\mathbf{p} \times \mathbf{R}}{R^3} \quad (2.2)$$

となる。ここで、 \mathbf{R} は電子と中性子の間の相対位置ベクトルである。よって、この磁場と中性子の磁気モーメント ($\mu_n = -\gamma\mu_N \boldsymbol{\sigma}$) の相互作用は、 $\boldsymbol{\sigma}$ を Pauli のスピン演算子 (方向成分の固有値は ± 1)、 $\gamma = 1.913$ とすると、

$$V_m = -\mu_n \cdot \mathbf{H} = -2\gamma\mu_N\mu_B \boldsymbol{\sigma} \cdot \left\{ \nabla \times \frac{\mathbf{s} \times \mathbf{R}}{R^3} + \frac{1}{\hbar} \frac{\mathbf{p} \times \mathbf{R}}{R^3} \right\} \quad (2.3)$$

と表される。

これらの相互作用によって、入射された中性子は物質内で散乱される。今後、散乱を取り扱う際に、核散乱、磁気散乱とも散乱前後で散乱体のとりうる状態を根本的に変えてしまうような変化を生みださないことを前提に、Born 近似を用

いて議論を進める。核散乱に関しては等方的な散乱のみを扱っており、興味ある空間のサイズ（原子間距離程度）と比べて原子核の大きさは非常に小さく、また、各々の原子核の内部構造や散乱における中間過程の詳細が必要ない状況では妥当であると考ええる。一方、磁気散乱に関しては、電子は空間的な広がりを持ち散乱は異方的であるが、その相互作用エネルギーはおおよそ 10^{-3} K 程度かそれ以下である。これは入射中性子のエネルギーに比べて十分小さいので、Born 近似で取り扱うことは妥当と考える。

2.3 散乱断面積

ここでは、散乱体によって散乱される中性子の強度に対応する散乱断面積について考える。まず、 x 軸方向に進む入射中性子ビームのフラックス（単位時間、単位面積あたりに流れる中性子数）が $\Phi(x)$ であるとする。これが散乱体内に入ると、物質との相互作用によって中性子は吸収または散乱され、減少していく。よって、位置 x 近傍の dx の範囲において散乱体によって吸収および散乱された中性子の数は、 $-d\Phi(x) = \Phi(x)\rho\sigma_T dx$ と表される。ここで、 ρ は散乱体の数密度であり、 σ_T は散乱体の物質に依存する全断面積と呼ばれる量である。全断面積は吸収部分 σ_a と散乱部分 σ に分けられ、 $\sigma_T = \sigma_a + \sigma$ と表されるが、中性子散乱実験を行うことにより物質の構造やダイナミクスを調べることは、散乱部分である σ のうち、散乱された中性子の角度およびエネルギー依存性となる微分散乱断面積 $d^2\sigma/d\Omega dE'$ を調べることに対応する。ここで、 Ω および E' はそれぞれ、散乱された中性子の立体角とエネルギーである。

中性子を散乱体に入射する前と中性子が散乱された後の中性子と散乱体の状態を以下のように定義する。

$$\begin{aligned} \text{散乱前の中性子: } \phi_{\mathbf{k}} &= \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, & \text{散乱前の散乱体: } |\lambda\rangle, \\ \text{散乱後の中性子: } \phi_{\mathbf{k}'} &= \frac{1}{\sqrt{L^3}} e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}}, & \text{散乱後の散乱体: } |\lambda'\rangle. \end{aligned} \quad (2.4)$$

ここで、 \mathbf{k} および L^3 はそれぞれ中性子の波数と波動関数の規格化を行うための体積である。この場合、中性子および散乱体の状態として (\mathbf{k}, λ) から (\mathbf{k}', λ') への変化を伴う微分散乱断面積は、 Φ_i を入射中性子のフラックス、 $dn_{\mathbf{k}'}$ を散乱中性子のうち波数 \mathbf{k}' が及ぶ立体角 Ω およびエネルギー E' 近傍の $d\Omega dE'$ の範囲内にある状態数、 $W_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'}$ を遷移確率とすると、

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'} = \frac{1}{\Phi_i} \frac{d^2n_{\mathbf{k}'}}{d\Omega dE'} W_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'} \quad (2.5)$$

と考えられる。 Φ_i 、 $dn_{\mathbf{k}'}$ はそれぞれ中性子の実空間の密度および \mathbf{k} 空間の状態密度を考慮すると、

$$\Phi_i = \frac{1}{L^3} \frac{\hbar \mathbf{k}}{m} \quad (\text{中性子の空間密度} \times \text{速さ}), \quad (2.6)$$

$$dn_{\mathbf{k}} = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 d\mathbf{k}' = \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \frac{mk'}{\hbar^2} d\Omega dE' \quad (2.7)$$

と書ける。また、相互作用ポテンシャルを V とすると、 $W_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'}$ は Fermi の黄金律より

$$W_{\mathbf{k}\lambda, \mathbf{k}'\lambda'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}'\lambda' | V | \mathbf{k}\lambda \rangle|^2 \delta(E + E_\lambda - E' - E_{\lambda'}) \quad (2.8)$$

と表せる。ただし、 E および E_λ はそれぞれ中性子および散乱体のエネルギーである。これらを式 2.5 に代入すればよいが、さらに、 P_σ と P_λ をそれぞれ始状態において中性子スピンが σ である確率、散乱体が λ の状態をとる確率とし、また中性子が散乱されたときにとりうる中性子スピンと散乱体の状態 λ' のすべてについて和をとれば、式 2.5 のように散乱体の状態について限定をする必要がなくなり、微分散乱断面積は

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} &= \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{\lambda, \sigma} P_\lambda P_\sigma \sum_{\lambda', \sigma'} |\langle \mathbf{k}'\sigma'\lambda' | V | \mathbf{k}\sigma\lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}), \\ &(\hbar\omega = E - E') \end{aligned} \quad (2.9)$$

と表すことができる。

2.4 格子系に関する情報: 核散乱

スピン偏極がない中性子を散乱体に入射した際、散乱体中の原子核によって散乱される中性子について考える。原子核が格子を組む場合は、原子核の位置を \mathbf{R}_j とし、式 2.1 をもとに相互作用ポテンシャルを

$$V(\mathbf{r}) = \sum_j V_{nj}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) = \sum_j \frac{2\pi\hbar^2}{m} b_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (2.10)$$

として式 2.9 に代入したとき、中性子のスピン部分の和と散乱ポテンシャルによる遷移行列要素のうち中性子の波動関数の部分 $|\mathbf{k}\rangle$ についてまとめると、式 2.9 は次のように書くことができる¹。

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} &= \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{\lambda, \lambda'} P_\lambda |\langle \mathbf{k}' \lambda' | \sum_j V_{nj}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) | \mathbf{k} \lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) \\ &= \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \sum_{\lambda, \lambda'} P_\lambda |\langle \lambda' | \sum_j V_{nj}(\boldsymbol{\kappa}) e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{R}_j} | \lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}), \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\text{ただし、} V_{nj}(\boldsymbol{\kappa}) = \int V_{nj}(\mathbf{r}) e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad \boldsymbol{\kappa} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}.$$

この式に対して、エネルギー保存を示す δ 関数を

$$\delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{-i(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'})t/\hbar} dt \quad (2.12)$$

と書き直し、さらに散乱体の状態を決める Schrödinger 方程式 $\mathcal{H}|\lambda\rangle = E_\lambda|\lambda\rangle$ から

$$e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{R}_j(t)} = e^{i\mathcal{H}t/\hbar} e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{R}_j} e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} \quad (2.13)$$

のように Heisenberg 演算子を導入すると、散乱断面積は

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{j, j'} \overline{V_{nj}^*(\boldsymbol{\kappa}) V_{nj'}(\boldsymbol{\kappa})} \int \langle e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{R}_j(0)} e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{R}_{j'}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.14)$$

と書き直せる。ただしこの式を導出するにあたり、 $P_\lambda |\lambda\rangle \cdots |\lambda\rangle$ に対する λ の和については、原子核の同位体やスピンについての平均 (P_λ をそれらの分布関数として \cdots) と熱平均 (P_λ を Boltzmann 関数として $\langle \cdots \rangle$) の両方をもたらすとした。

さて、核散乱の散乱長の核種の違いについては、異なるサイトの原子核間には相関はない。よって、 $\overline{V_{nj}}$ が j によらない場合では、 $\overline{V_{nj}^* V_{nj'}}$ の中身は

$$\begin{aligned} \overline{b_{j'}^* b_j} &= \begin{cases} \overline{b_{j'}^*} \overline{b_j} = |\overline{b}|^2 & (j \neq j') \\ |\overline{b_j}|^2 = |\overline{b}|^2 & (j = j') \end{cases} \\ &= |\overline{b}|^2 + \delta_{jj'} (|\overline{b}|^2 - |\overline{b}|^2) \end{aligned} \quad (2.15)$$

となるので、式 2.14 は以下のように、異なるサイトの原子核に対して干渉性をもつ散乱成分と非干渉性の散乱成分に分けられる。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\text{coh}} + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\text{incoh}}, \quad (2.16)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\text{coh}} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{j, j'} \int \langle e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{R}_j(0)} e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{R}_{j'}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (2.17)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\text{incoh}} = \frac{\sigma_{\text{incoh}}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_j \int \langle e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{R}_j(0)} e^{-i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{R}_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (2.18)$$

$$\sigma_{\text{coh}} = 4\pi |\overline{b}|^2, \quad \sigma_{\text{incoh}} = 4\pi (\overline{|b|^2} - |\overline{b}|^2). \quad (2.19)$$

重い電子系物質などの強相関系物質群に対して、中性子散乱を用いて格子系やスピン系の構造やダイナミクスを調べるほとんどの場合、散乱体の空間情報を多く含む干渉性散乱成分に注目して実験を行っている。そのため、式 2.18 の σ_{incoh} は得られる

¹文献 [1, 2] などでは、散乱ベクトル $\boldsymbol{\kappa}$ の定義がこのテキストとは符号が反転していることに注意。いずれにせよ議論の本質には影響しない。

データのバックグラウンドに寄与することになる。余談であるが、例えば水素¹Hの σ_{incoh} は80.2 barn (1barn = 10^{-28} m²) という値をとり、他の多く物質の値 (おおよそ1 barn のオーダーかそれ以下) に比べて非常に大きい。このため、実験中はクライオスタットに水滴などがついた状態で中性子ビームを当てると、大きなバックグラウンドを生み出す原因となることに注意すべきである。

ここからは、散乱断面積のうち干渉性散乱成分について議論を進める。まず、原子核の密度に関する演算子

$$\rho_{\mathbf{\kappa}}(t) = \sum_j e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{R}_j(t)}, \quad (2.20)$$

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \rho_{\mathbf{\kappa}}(t) e^{i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{\kappa} = \sum_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j(t)) \quad (2.21)$$

を用いると、式 2.17 は、

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\text{coh}} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \int \langle \rho_{-\mathbf{\kappa}}(0) \rho_{\mathbf{\kappa}}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.22)$$

と表される。このうち、 $\langle \dots \rangle$ で表される相関関数の部分に関しては、無限の過去の時間におこったことに対する影響は現在に残っていない (相関はない) と考えられるので、 $\langle \rho_{\mathbf{\kappa}}(0) \rangle = \langle \rho_{\mathbf{\kappa}}(\infty) \rangle = \langle \rho_{\mathbf{\kappa}} \rangle$ および $\langle \rho_{-\mathbf{\kappa}}(0) \rho_{\mathbf{\kappa}}(\infty) \rangle = \langle \rho_{-\mathbf{\kappa}} \rangle \langle \rho_{\mathbf{\kappa}} \rangle$ とすると、

$$\begin{aligned} \langle \rho_{-\mathbf{\kappa}}(0) \rho_{\mathbf{\kappa}}(t) \rangle &= \langle \rho_{-\mathbf{\kappa}} \rangle \langle \rho_{\mathbf{\kappa}} \rangle + (\langle \rho_{-\mathbf{\kappa}}(0) \rho_{\mathbf{\kappa}}(t) \rangle - \langle \rho_{-\mathbf{\kappa}} \rangle \langle \rho_{\mathbf{\kappa}} \rangle) \\ &= \langle \rho_{-\mathbf{\kappa}} \rangle \langle \rho_{\mathbf{\kappa}} \rangle + \langle \delta \rho_{-\mathbf{\kappa}}(0) \delta \rho_{\mathbf{\kappa}}(t) \rangle, \end{aligned} \quad (2.23)$$

$$\delta \rho_{\mathbf{\kappa}}(t) = \rho_{\mathbf{\kappa}}(t) - \langle \rho_{\mathbf{\kappa}} \rangle \quad (2.24)$$

のように相関関数を静的な成分と揺らぎの成分に分けることができる。これらはそれぞれ中性子弾性散乱および非弾性散乱として寄与し、式 2.22 は以下の 2 つの項

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\text{coh}}^{\text{el}} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} \delta(\hbar\omega) |\langle \rho_{\mathbf{\kappa}} \rangle|^2, \quad (2.25)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\text{coh}}^{\text{inel}} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \int \langle \delta \rho_{-\mathbf{\kappa}}(0) \delta \rho_{\mathbf{\kappa}}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.26)$$

の和で書くことができる。

2.5 核散乱：弾性散乱と非弾性散乱

まず、弾性散乱について注目してみる。ユニットセル中に 1 個の原子があるとき、原子核の位置を、格子の平衡位置 ℓ_j と格子振動によるそこからのずれ $\mathbf{u}(j, t)$ を用いて $\mathbf{R}_j(t) = \ell_j + \mathbf{u}(j, t)$ と表せば、式 2.25 中の $\langle \rho_{\mathbf{\kappa}} \rangle$ は、

$$\langle \rho_{\mathbf{\kappa}} \rangle = \sum_j e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \ell_j} \langle e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{u}(j, 0)} \rangle = \sum_j e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \ell_j} e^{-\frac{1}{2} \langle \{\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{u}(j, 0)\}^2 \rangle} = \sum_j e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \ell_j} e^{-W(\mathbf{\kappa})}, \quad (2.27)$$

$$W(\mathbf{\kappa}) = \frac{1}{2} \langle \{\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{u}(j, 0)\}^2 \rangle = \frac{1}{2} \langle \{\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{u}(0, 0)\}^2 \rangle \quad (2.28)$$

となる²。また、結晶中の原子核数を N 、ユニットセルの体積を v_0 、原子核の秩序波数ベクトルと等価な逆格子ベクトルを $\boldsymbol{\tau}$ とすれば、式 2.25 中の $|\langle \rho_{\mathbf{\kappa}} \rangle|^2$ の中の干渉の位相部分の和は

$$\left(\sum_j e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \ell_j} \right)^2 = N \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\boldsymbol{\tau}} \delta(\mathbf{\kappa} - \boldsymbol{\tau}) \quad (2.29)$$

と変形できるので、式 2.25 に対して散乱中性子のエネルギーを積分して得られる散乱断面積は、

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{coh}}^{\text{el}} = N \frac{(2\pi)^3}{v_0} |\bar{b}|^2 e^{-2W} \sum_{\boldsymbol{\tau}} \delta(\mathbf{\kappa} - \boldsymbol{\tau}) \quad (2.30)$$

²式 2.27 の変形のうち、Bose 粒子の生成・消滅演算子の線形結合で表される演算子 A に対して、 $\langle e^A \rangle = e^{\frac{1}{2} \langle A^2 \rangle}$ の関係が成立することについては、文献 [1] の p.213 が詳しい。

となる。これは δ 関数の部分を見ればわかるように、いわゆる Laue の条件を満たす散乱ベクトル κ でのみ有限な散乱断面積をもつので、Bragg 散乱を表している。仮に格子のユニットセルに複数の原子 (原子核) が存在する場合は、これまでの議論で用いた原子の位置 ℓ_j をユニットセルを指定する位置ベクトル ℓ とユニットセル内の原子を指定するベクトル d に分けて、 $\ell_j \rightarrow \ell + d$ と置き換えれば、直ちに

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{coh}}^{\text{el}} = N \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{\tau} |F_n(\kappa)|^2 \delta(\kappa - \tau), \quad (2.31)$$

$$F_n(\kappa) = \sum_d \bar{b}_d e^{-i\kappa \cdot d} e^{-W_d}, \quad (2.32)$$

$$W_d(\kappa) = \frac{1}{2} \langle \{\kappa \cdot u(j, d, 0)\}^2 \rangle \quad (2.33)$$

が得られる。ここで $F_n(\kappa)$ は原子核が作る格子に関する構造因子であり、 N 、 v_0 はそれぞれは結晶中のユニットセルの数および体積を意味する。この式は通常の X 線回折に対して得られるものと大変よく似ているが、異なる点として、**構造因子の中には X 線回折の場合にみられる原子形状因子のような空間依存を示す因子はない**ことに注意したい。これは、X 線回折では散乱体中のイオンの周りの電荷分布を反映して X 線の回折強度が決まるのに対し、中性子回折の場合では、散乱体中の原子核は点としてふるまうためである。また、それに関連して、X 線回折では原子番号が大きいほどイオン内の電荷が増えるため回折強度の増大が見込まれるが、中性子回折ではそのような関係はなく、物質に固有な散乱長 \bar{b} が回折強度を決定づけるという違いがある。この特徴より、中性子回折実験では、X 線では観測しづらい軽い元素の配列に関する情報を得ることができる。

また、式 2.30 にみられる W を含む因子は Debye-Waller 因子とよばれ、原子の平衡位置からのずれの 2 乗平均に対応する原子位置のばやけのために、Bragg 反射強度が減少することを表すものである。重い電子系を対象とした多くの実験では、測定が低温で行われることから格子の熱振動の影響は小さく、また、比較的低角の散乱角を持つ Bragg 散乱を用いることが多いため、この因子を考慮に入れる必要がない場合が多い (つまり $e^{-2W} \sim 1$ とする)。しかし、例えば近年注目されているラットリング現象のような、イオンの振動が広い温度領域で本質的に存在する系では、 e^{-2W} はそれらの情報を含む重要な量になってくる [9–11]。ちなみに、結晶構造解析などで多用される B という同様な変数と W との関係は、等方的な原子の振動 ($\langle u_x^2 \rangle = \langle u_y^2 \rangle = \langle u_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle u^2 \rangle$) がある場合には $B = (4\pi)^2 / \kappa^2 \times W$ である。

次に、非弾性散乱のうち 1 つのフォノンの励起を伴う散乱過程について考えてみる。ユニットセル内に 1 個の原子がある場合、弾性散乱のときの議論と同様に $R_j(t) = \ell_j + u(j, t)$ とすれば、式 2.26 の相関関数の部分は、

$$\langle \delta\rho_{-\kappa}(0) \delta\rho_{\kappa}(t) \rangle = \sum_{j,j'} e^{-i\kappa \cdot (\ell_{j'} - \ell_j)} \times \left(\langle e^{i\kappa \cdot u(j,0)} e^{-i\kappa \cdot u(j',t)} \rangle - e^{-2W} \right) \quad (2.34)$$

となる。ここで、演算子 $A = i\kappa \cdot u(j, 0)$ 、 $B = -i\kappa \cdot u(j', t)$ に関して成り立つ

$$\langle e^A e^B \rangle = e^{\frac{1}{2} \langle A^2 + B^2 + 2AB \rangle} \quad (2.35)$$

という関係を用いると³、式 2.34 は

$$\langle \delta\rho_{-\kappa}(0) \delta\rho_{\kappa}(t) \rangle = \sum_{j,j'} e^{-2W} e^{-i\kappa \cdot (\ell_{j'} - \ell_j)} \left(\langle \{ \kappa \cdot u(j, 0) \} \{ \kappa \cdot u(j', t) \} \rangle - 1 \right) \quad (2.36)$$

と変形できる。 $\langle \{ \kappa \cdot u(j, 0) \} \{ \kappa \cdot u(j', t) \} \rangle$ は小さい値なので指数関数の部分を展開し 1 次の項までとると、式 2.26 の散乱断面積は、

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{\text{coh}}^{\text{inel}} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \int \sum_{j,j'} e^{-2W} e^{-i\kappa \cdot (\ell_{j'} - \ell_j)} \langle \{ \kappa \cdot u(j, 0) \} \{ \kappa \cdot u(j', t) \} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.37)$$

と表される。 $\langle \{ \kappa \cdot u(j, 0) \} \{ \kappa \cdot u(j', t) \} \rangle$ の具体的な形として単原子結晶に生じる調和振動によるフォノンを考えるならば、原子の質量を M 、振動の変位方向ベクトルを e_s ($s = 1, 2, 3$)、振動の波数を q 、振動数を $\omega_s(q)$ としたとき

$$\begin{aligned} \langle \{ \kappa \cdot u(j, 0) \} \{ \kappa \cdot u(j', t) \} \rangle &= \frac{\hbar}{2NM} \sum_{s,q} \frac{|\kappa \cdot e_s(q)|^2}{\omega_s(q)} \\ &\times [e^{i\mathbf{q} \cdot (\ell_{j'} - \ell_j)} e^{-i\omega_s(q)t} n_s + e^{-i\mathbf{q} \cdot (\ell_{j'} - \ell_j)} e^{i\omega_s(q)t} (1 + n_s)], \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$n_s = \frac{1}{e^{\hbar\omega_s(q)/k_B T} - 1} \quad (2.39)$$

³この関係の導出は文献 [1] の p.229 が詳しい。

と書けるので [1, 12]、これを式 2.37 に代入し弾性散乱のときと同様にまとめると、散乱断面積は、

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)_{\text{coh}}^{\text{inel}} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{(2\pi)^3}{v_0} \frac{1}{2M} e^{-2W(\kappa)} \sum_{\tau} \sum_{s,q} \frac{|\kappa \cdot e_s(q)|^2}{\omega_s(q)} \times [n_s \delta(\omega + \omega_s(q)) \delta(\kappa - q - \tau) + (n_s + 1) \delta(\omega - \omega_s(q)) \delta(\kappa + q - \tau)] \quad (2.40)$$

となる。この式のうち、[...] の中の第 1 項は中性子の散乱によって 1 つのフォノンが消滅する過程、第 2 項は 1 つのフォノンが生成する過程を表している。

まず、式 2.40 の中には、散乱断面積中に $|\kappa \cdot e_s(q)|^2$ があるため、 κ が大きいほどフォノンによる散乱強度が大きくなることに注意したい。後に示す磁気散乱では、磁気形状因子のために散乱ベクトルの大きさが増大するほど強度が小さくなる。よって、この違いをうまく利用すれば、散乱スペクトルにおいてフォノン励起と磁気励起の区別をつけることができる。また、 $|\kappa \cdot e_s(q)|^2$ を利用すれば、フォノンの分極に関する情報が得られる。例えば、非弾性散乱の測定を広い $\hbar\omega$ および κ の範囲で行い、得られる各モード (分極) の音響フォノンの分散関係からそれぞれの音速を求めることができる。立方晶でのそれらと弾性定数との関係は、教科書 [13] などに示されている。

原子核による中性子散乱に関する議論の最後に、非干渉性弾性散乱について軽く触れてみる。 N 個の原子核からなる散乱体に対する非干渉性弾性散乱の散乱断面積は、式 2.18 に対して干渉性散乱のときと同様に計算を進めると、

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{incoh}}^{\text{el}} = \frac{\sigma_{\text{incoh}}}{4\pi} N e^{-2W} \quad (2.41)$$

が得られる。この式では Debye-Waller 因子のみが散乱ベクトルに依存しているが、低温ではこの因子は 1 に近くなるので、散乱ベクトル依存性は抑えられ等方的な散乱になる。実験を行う際、場合によってはバナジウム (V) の非干渉性弾性散乱を測定してその強度を基準値とすることにより、分光器や試料セッティングなどの実験条件によって異なる中性子フラックスの定量比較を行うことがあるかもしれない。

2.6 磁気モーメントに関する情報: 磁気散乱

次に、散乱体中の電子による磁気モーメントに対する中性子散乱の散乱断面積を考えてみる。式 2.3 の相互作用を結晶中の全ての電子に対して和をとり、式 2.9 に代入すれば、散乱断面積は以下ようになる。

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^2 (2\gamma\mu_N\mu_B)^2 \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda} P_{\sigma} \times \sum_{\lambda',\sigma'} \left| \langle \mathbf{k}' \sigma' \lambda' | \sum_j \boldsymbol{\sigma} \cdot \left(\nabla \times \frac{\mathbf{s}_j \times \mathbf{R}}{R^3} + \frac{1}{\hbar} \frac{\mathbf{p}_j \times \mathbf{R}}{R^3} \right) | \mathbf{k} \sigma \lambda \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'}). \quad (2.42)$$

このうち、遷移行列要素の中で中性子の座標に関する積分を行うと、遷移行列要素のうちの電子のスピン・軌道部分はいくつかのベクトル演算を経て、

$$\langle \mathbf{k}' | \nabla \times \frac{\mathbf{s}_j \times \mathbf{R}}{R^3} | \mathbf{k} \rangle = 4\pi e^{-i\kappa \cdot \mathbf{r}_j} [\tilde{\kappa} \times (\mathbf{s}_j \times \tilde{\kappa})], \quad (2.43)$$

$$\langle \mathbf{k}' | \frac{1}{\hbar} \frac{\mathbf{p}_j \times \mathbf{R}}{R^3} | \mathbf{k} \rangle = -\frac{4\pi i}{\hbar \kappa} e^{-i\kappa \cdot \mathbf{r}_j} (\mathbf{p}_j \times \tilde{\kappa}) \quad (2.44)$$

と変形される。ここで $\tilde{\kappa}$ は散乱ベクトルの単位ベクトルであり、 $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}_j$ とした。よって、 \mathbf{Q}_{\perp} という磁気散乱演算子を

$$\mathbf{Q}_{\perp} = \sum_j e^{-i\kappa \cdot \mathbf{r}_j} \left[\tilde{\kappa} \times (\mathbf{s}_j \times \tilde{\kappa}) + \frac{i}{\hbar \kappa} \tilde{\kappa} \times \mathbf{p}_j \right] \quad (2.45)$$

のように定義する。さらに散乱断面積中の中性子スピンに関する和を実行すると、中性子のスピンは偏極していない場合は、

$$\sum_{\sigma\sigma'} P_{\sigma} \langle \sigma | (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}_{\perp}^{\dagger}) | \sigma' \rangle \langle \sigma' | (\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}_{\perp}) | \sigma \rangle = \mathbf{Q}_{\perp}^{\dagger} \cdot \mathbf{Q}_{\perp}, \quad (2.46)$$

$$\left(\text{ただし、} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{Q}_{\perp} = \sigma_x Q_{\perp x} + \sigma_y Q_{\perp y} + \sigma_z Q_{\perp z}, \quad \sum_{\sigma} P_{\sigma} \langle \sigma | \sigma_{\alpha} \sigma_{\beta} | \sigma \rangle = \delta_{\alpha, \beta} \right)$$

が得られる。また、式 2.45 の右辺のスピン部分の形を参考に次のような関係を持つ演算子 Q を定義する。

$$Q_{\perp} = \tilde{\kappa} \times (Q \times \tilde{\kappa}) \quad (2.47)$$

$$= Q - (\tilde{\kappa} \cdot Q) \tilde{\kappa},$$

$$Q_{\perp}^{\dagger} \cdot Q_{\perp} = \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha, \beta} - \tilde{\kappa}_{\alpha} \tilde{\kappa}_{\beta}) Q_{\alpha}^{\dagger} Q_{\beta}. \quad (2.48)$$

これを用いれば、式 2.42 は

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2} \right)^2 \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha, \beta} - \tilde{\kappa}_{\alpha} \tilde{\kappa}_{\beta}) \sum_{\lambda, \lambda'} P_{\lambda} \langle \lambda | Q_{\alpha}^{\dagger} | \lambda' \rangle \langle \lambda' | Q_{\beta} | \lambda \rangle \delta(\hbar\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'}) \quad (2.49)$$

と表せる。ここで e , m_e , c はそれぞれ電気素量、電子の質量、光速である。

ここで、磁気散乱演算子 $Q (= Q_S + Q_L)$ の意味について考えてみる。散乱体中の磁気モーメントのうち、まずスピン磁気モーメントに関しての密度演算子は

$$M_S(\mathbf{r}) = -2\mu_B \sum_j \mathbf{s}_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (2.50)$$

と定義される。ちょうど式 2.45 のスピン部分に対して

$$\sum_j e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j} \mathbf{s}_j = \int e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}} \sum_j \mathbf{s}_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d\mathbf{r} = -\frac{1}{2\mu_B} \int e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}} M_S(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -\frac{1}{2\mu_B} M_S(\mathbf{\kappa}) \quad (2.51)$$

と変形して式 2.47 と比較すればわかるように、 $Q_S = -M_S(\mathbf{\kappa})/2\mu_B$ という関係になっている。一方、軌道部分に関しては電流および軌道磁気モーメントの演算子をそれぞれ

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\frac{e}{2m_e} \sum_j [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \mathbf{p}_j + \mathbf{p}_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)], \quad \mathbf{j}(\mathbf{r}) = c \nabla \times M_L(\mathbf{r}) \quad (2.52)$$

と定義すれば、スピンのときと同様に式 2.45 の軌道部分を

$$\begin{aligned} \frac{i}{\hbar \kappa} \sum_j e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j} \mathbf{p}_j &= \frac{i}{2\hbar \kappa} \sum_j (e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j} \mathbf{p}_j + \mathbf{p}_j e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}_j}) = \frac{i}{2\hbar \kappa} \int \sum_j [\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \mathbf{p}_j + \mathbf{p}_j \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)] e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= -\frac{im_e}{e\hbar \kappa} \int e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{j}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = -\frac{im_e c}{e\hbar \kappa} \int e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}} (\nabla \times M_L) d\mathbf{r} = \frac{im_e c}{e\hbar \kappa} \int [(\nabla e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}}) \times M_L] d\mathbf{r} \\ &= -\frac{m_e c}{e\hbar} \int e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{r}} (M_L \times \tilde{\kappa}) d\mathbf{r} = -\frac{1}{2\mu_B} M_L(\mathbf{\kappa}) \times \tilde{\kappa} \end{aligned} \quad (2.53)$$

のように変形でき、やはり式 2.47 と比較してみると $Q_L = -M_L(\mathbf{\kappa})/2\mu_B$ という関係が得られる。これらをまとめると、 $M(\mathbf{\kappa})$ を電子による全モーメントの Fourier 成分として、

$$Q_{\perp} = -\frac{1}{2\mu_B} [\tilde{\kappa} \times (M(\mathbf{\kappa}) \times \tilde{\kappa})], \quad (2.54)$$

$$M(\mathbf{\kappa}) = M_S(\mathbf{\kappa}) + M_L(\mathbf{\kappa}) \quad (2.55)$$

という関係が導かれる。この式からわかるように、中性子磁気散乱では、磁気モーメント $M(\mathbf{\kappa})$ のうち散乱ベクトル $\mathbf{\kappa}$ に垂直な成分のみが散乱に寄与する。つまり、磁気モーメントと散乱ベクトルが垂直のときは散乱が起こるが、それらが平行のときは散乱は起こらない。それを表す因子 (分極因子) が式 2.49 の $\sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha, \beta} - \tilde{\kappa}_{\alpha} \tilde{\kappa}_{\beta})$ である。この性質を利用すれば、散乱体中の磁気モーメントの方向を特定することができる。

さて、散乱体中の磁気モーメントの起源が原子による場合、散乱体中の空間位置 \mathbf{r} を原子の位置 $\mathbf{R}_{\ell d}$ (ユニットセルの位置は ℓ , セルの中の原子は d で指定) とそれを原点とした位置 \mathbf{r}' を用いて $\mathbf{r} = \mathbf{R}_{\ell d} + \mathbf{r}'$ と表すと便利である。そうすると、磁気モーメントは

$$M(\mathbf{r}) = -\sum_{\ell d} g_d \mu_B S_{\ell d} f_d(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\ell d}) \quad (2.56)$$

のように表現できる。ここで $f_d(\mathbf{r}')$ は原子が持つ磁気モーメントの空間分布を表す関数である。スピン軌道相互作用が強い希土類では、この式のスピン S を全角運動量 J に、また g をランデの g 因子 g_J に置き換えればよいし、さらに結晶場

状態を考慮に入れるなら、 gSf_d がその状態を反映した量であると考えればよい⁴。一方、磁気散乱演算子は式 2.54 より

$$\begin{aligned} Q_{\perp} &= -\frac{1}{2\mu_B} \int [\tilde{\kappa} \times (\mathbf{M}(\mathbf{r}) \times \tilde{\kappa})] e^{-i\tilde{\kappa} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ &= \frac{1}{2\mu_B} \sum_{\ell d} e^{-i\tilde{\kappa} \cdot \mathbf{R}_{\ell d}} \int [\tilde{\kappa} \times (g_d \mu_B \mathbf{S}_{\ell d} f_d(\mathbf{r}') \times \tilde{\kappa})] e^{-i\tilde{\kappa} \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}' \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\ell d} e^{-i\tilde{\kappa} \cdot \mathbf{R}_{\ell d}} g_d f_d(\tilde{\kappa}) \mathbf{S}_{\perp \ell d}, \end{aligned} \quad (2.57)$$

$$f_d(\tilde{\kappa}) = \int f_d(\mathbf{r}') e^{-i\tilde{\kappa} \cdot \mathbf{r}'} d\mathbf{r}', \quad \mathbf{S}_{\perp \ell d} = \tilde{\kappa} \times (\mathbf{S}_{\ell d} \times \tilde{\kappa}) \quad (2.58)$$

と表せる。 $f_d(\tilde{\kappa})$ は磁気形状因子と呼ばれ、重い電子系物質に関しては、例えば、3 価をもつ希土類イオンや 4 価をもつウランイオンの磁気形状因子の計算値は文献 [14, 15] に与えられている。**中性子の磁気散乱ではこの因子が存在するために、一般的には散乱ベクトル κ の大きさが大きくなるほど散乱強度が減衰する。これは核散乱と大きく異なる点である。**上の式を式 2.49 に代入し、核散乱のときの式 2.14 の導出と同様に、スピンと原子位置の演算子のそれぞれを Heisenberg 演算子で書き直すと、散乱断面積は以下ようになる。

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} &= \frac{k'}{k} \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2} \right)^2 \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha, \beta} - \tilde{\kappa}_{\alpha} \tilde{\kappa}_{\beta}) \sum_{\ell d \ell' d'} \frac{g_{d'} g_d}{4} f_{d'}^*(\tilde{\kappa}) f_d(\tilde{\kappa}) e^{-i\tilde{\kappa} \cdot (\mathbf{R}_{\ell d} - \mathbf{R}_{\ell' d'})} \\ &\quad \times \frac{1}{2\pi\hbar} \int \langle e^{i\tilde{\kappa} \cdot \mathbf{u}(\ell', d', 0)} e^{-i\tilde{\kappa} \cdot \mathbf{u}(\ell, d, t)} \rangle \langle S_{\ell' d'}^{\alpha}(0) S_{\ell d}^{\beta}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt. \end{aligned} \quad (2.59)$$

ただし、原子位置 $\mathbf{R}_{\ell d}(t)$ に関しては、平衡の位置 $\mathbf{R}_{\ell d}$ とそこからのずれ $\mathbf{u}(\ell, d, t)$ に分け、 $\mathbf{R}_{\ell d}(t) = \mathbf{R}_{\ell d} + \mathbf{u}(\ell, d, t)$ とした。核散乱のときと同様に、相関関数 $\langle \dots \rangle$ は静的な部分と揺らぎ (動的) の部分に分けることができる。その際、散乱断面積は原子位置の相関関数とスピンの相関関数の積から成るために、例えば、原子位置の相関関数が動的でスピン相関関数が静的あるいは動的の場合、中性子は原子のスピンとの磁気相互作用を通じてフォノンの励起をもたらし散乱されるプロセスも考えられる。しかし、ここでは興味があるのは散乱体中の磁気的性質なので、まずはこのような複雑なプロセスを無視し、原子位置の相関関数については静的な部分のみを用いると、これは Debye-Waller 因子 $e^{-W_{d'}} \times e^{-W_d}$ と等しくなる。スピン相関関数については、

$$\langle S_{\ell' d'}^{\alpha}(0) S_{\ell d}^{\beta}(t) \rangle = \langle S_{\ell' d'}^{\alpha} \rangle \langle S_{\ell d}^{\beta} \rangle + \langle \delta S_{\ell' d'}^{\alpha}(0) \delta S_{\ell d}^{\beta}(t) \rangle \quad (2.60)$$

$$\delta S_{\ell d}^{\beta}(t) = S_{\ell d}^{\beta} - \langle S_{\ell d}^{\beta} \rangle \quad (2.61)$$

と書き直すと、それぞれ磁気相互作用における弾性散乱と非弾性散乱の散乱断面積は以下ようになる。

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega dE'} \right)^{\text{el}} &= \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2} \right)^2 \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha, \beta} - \tilde{\kappa}_{\alpha} \tilde{\kappa}_{\beta}) \delta(\hbar\omega) \\ &\quad \times \sum_{\ell d \ell' d'} \frac{g_{d'} g_d}{4} f_{d'}^*(\tilde{\kappa}) f_d(\tilde{\kappa}) e^{-i\tilde{\kappa} \cdot (\mathbf{R}_{\ell d} - \mathbf{R}_{\ell' d'})} e^{-W_{d'}} e^{-W_d} \langle S_{\ell' d'}^{\alpha} \rangle \langle S_{\ell d}^{\beta} \rangle, \end{aligned} \quad (2.62)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)^{\text{inel}} &= \frac{k'}{k} \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2} \right)^2 \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha, \beta} - \tilde{\kappa}_{\alpha} \tilde{\kappa}_{\beta}) \sum_{\ell d \ell' d'} \frac{g_{d'} g_d}{4} f_{d'}^*(\tilde{\kappa}) f_d(\tilde{\kappa}) e^{-i\tilde{\kappa} \cdot (\mathbf{R}_{\ell d} - \mathbf{R}_{\ell' d'})} e^{-W_{d'}} e^{-W_d} \\ &\quad \times \frac{1}{2\pi\hbar} \int \langle \delta S_{\ell' d'}^{\alpha}(0) \delta S_{\ell d}^{\beta}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt. \end{aligned} \quad (2.63)$$

あるいは、スピン相関関数の部分を式 2.55 の磁気モーメント $\mathbf{M}(\tilde{\kappa})$ で書き直せば、単純に

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega dE'} \right)^{\text{el}} = \left(\frac{\gamma e}{\hbar c} \right)^2 \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha, \beta} - \tilde{\kappa}_{\alpha} \tilde{\kappa}_{\beta}) \delta(\hbar\omega) \langle M^{\alpha}(-\tilde{\kappa}) \rangle \langle M^{\beta}(\tilde{\kappa}) \rangle \quad (2.64)$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)^{\text{inel}} = \frac{k'}{k} \left(\frac{\gamma e}{\hbar c} \right)^2 \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha, \beta} - \tilde{\kappa}_{\alpha} \tilde{\kappa}_{\beta}) \frac{1}{2\pi\hbar} \int \langle \delta M^{\alpha}(-\tilde{\kappa}, 0) \delta M^{\beta}(\tilde{\kappa}, t) \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.65)$$

となり、核散乱のときの式 2.25 および 2.26 と同様な式が得られる。

⁴結晶場準位に対して多極子の自由度を考慮した議論は文献 [36] が詳しい。

散乱体中の磁気モーメントによる中性子非弾性散乱において、その散乱断面積は式 2.65 に見られるように磁化 (あるいはスピン) の揺らぎの相関関数で表される。この相関関数は、統計力学における揺動散逸定理によれば、散逸を表す一般化帯磁率の虚部 $\text{Im}\chi^{\alpha\beta}(\mathbf{\kappa}, \omega)$ と関係している。そのとき散乱断面積は、

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}\right)^{\text{inel}} = N \frac{k'}{k} \left(\frac{\gamma e}{\hbar c}\right)^2 \sum_{\alpha, \beta} (\delta_{\alpha, \beta} - \tilde{\kappa}_\alpha \tilde{\kappa}_\beta) \frac{1}{\pi} \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}} \text{Im}\chi^{\alpha\beta}(\mathbf{\kappa}, \omega) \quad (2.66)$$

のように表される。

2.7 磁気散乱：弾性散乱と非弾性散乱

磁気弾性散乱の例として、一種類の原子が磁気モーメントをもち、磁気モーメントが原子によって上向きおよび下向きに交互に整列した単純な反強磁性秩序に対する散乱を考えてみる。秩序モーメントの向きを z 軸とすると、原子のスピンは以下のように書ける。

$$\langle S_{\ell d}^x \rangle = \langle S_{\ell d}^y \rangle = 0, \langle S_{\ell d}^z \rangle = S\sigma_d^z \quad (\text{原子のモーメントの向き: } \sigma_d^z = 1 \text{ or } -1). \quad (2.67)$$

磁気ユニットセルの大きさを v_m 、磁気ユニットセルの数を N_m 、磁気秩序波数ベクトルと等価な磁気逆格子ベクトルを τ_m とすれば、式 2.62 は核 Bragg 散乱のときと同様な計算をして、

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{\text{el}} = N_m \frac{(2\pi)^3}{v_m} \sum_{\tau_m} |F(\mathbf{\kappa})|^2 (1 - \tilde{\kappa}_z^2) \delta(\mathbf{\kappa} - \tau_m), \quad (2.68)$$

$$\begin{aligned} F(\mathbf{\kappa}) &= \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2}\right) \frac{1}{2} (gS) f(\mathbf{\kappa}) e^{-W(\mathbf{\kappa})} \sum_d \sigma_d^z e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{d}} \\ &= 2.695 \times (gS) f(\mathbf{\kappa}) e^{-W(\mathbf{\kappa})} \sum_d \sigma_d^z e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{d}} \text{ (fm)}, \end{aligned} \quad (2.69)$$

と表すことができる。ここで、 $F(\mathbf{\kappa})$ は磁気構造因子である。これらの式を見ればわかるように、反強磁性秩序をした系では、散乱ベクトル $\mathbf{\kappa}$ が一般に格子の周期とは異なる τ_m と等しいところで、磁気 Bragg 反射が観測される。

あるいは少し複雑な反強磁性秩序として、正方晶の結晶構造を持つ CeRhIn_5 の反強磁性秩序のように、正方晶の c 面内で整合反強磁性構造を持ち、さらに c 軸方向にらせん型の変調を受けたような磁気モーメントの配列に対する散乱断面積を紹介する (図 1) [16]。この反強磁性の秩序波数は $(1/2, 1/2, \delta)$ ($\delta = 0.297$) であり、Ce が持つ磁気モーメントは c 面内を向いている。そのため、Ce サイトのスピンは以下のように書ける。

$$\langle S_{\ell d}^x \rangle = S\sigma_d^x \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{\ell d}), \langle S_{\ell d}^y \rangle = \pm S\sigma_d^x \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_{\ell d}), \langle S_{\ell d}^z \rangle = 0 \quad (\sigma_d^x = 1 \text{ or } -1). \quad (2.70)$$

ここで、 $\mathbf{q} = (0, 0, \delta)$ であり、 σ^x は秩序波数 $(1/2, 1/2, 0)$ の磁気構造に対応するスピンの向きを、 (ℓ, d) は秩序波数 $(1/2, 1/2, 0)$ の磁気ユニットセルの位置とそのセル内の原子位置の指標を示している。さらに、それぞれ τ_m 、 N_m 、 v_m 、 d を秩序波数 $(1/2, 1/2, 0)$ の磁気構造に対する量とすると、散乱断面積は

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{\text{el}} = N_m \frac{(2\pi)^3}{v_m} \sum_{\tau_m} |F(\mathbf{\kappa})|^2 \frac{1 + \tilde{\kappa}_z^2}{2} \frac{1}{2} [\delta(\mathbf{\kappa} + \mathbf{q} - \tau_m) + \delta(\mathbf{\kappa} - \mathbf{q} - \tau_m)] \quad (2.71)$$

$$F(\mathbf{\kappa}) = \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2}\right) \frac{1}{2} (gS) f(\mathbf{\kappa}) e^{-W(\mathbf{\kappa})} \sum_d \sigma_d^x e^{-i\mathbf{\kappa} \cdot \mathbf{d}} \quad (2.72)$$

と計算できる。この式を眺めると、磁気 Bragg 反射は、結晶構造としては逆格子点でない波数空間の点 τ_m に対して、さらにそこから $\pm \mathbf{q}$ だけ離れた点にサテライトピークとして観測されることが分かる。

他にも物質が示す磁気構造は様々な種類があり、それらの散乱断面積は、必要に応じて式 2.62 をもとに計算することが必要になる。

磁気非弾性散乱の例としては、強磁性体でのスピン波励起を、スピン波間の相互作用を無視する線形近似の範囲内で取り扱ってみる。磁性の教科書などでよく見られるように、スピン波を簡単に扱うために Holstein-Primakoff の表

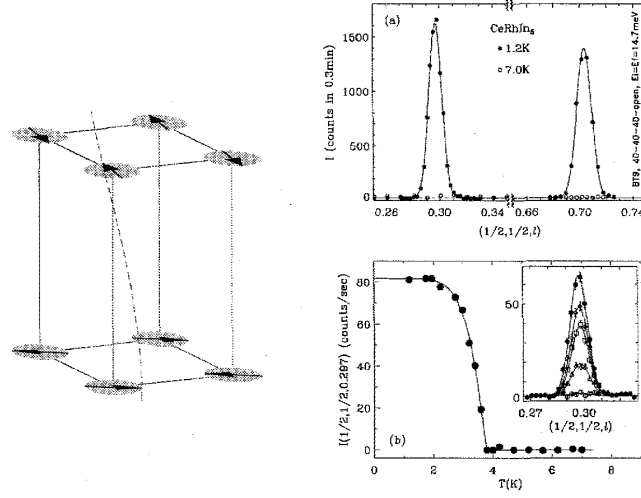


図 1 CeRhIn₅ の反強磁性磁気構造と中性子弾性散乱による磁気 Bragg ピーク。(Reprinted figures with permission from [16]. Copyright 2000 by the American Physical Society.)

現を用いると、スピン演算子の各成分は以下ようになる⁵。

$$S_{\ell}^{+}(t) = S_{\ell}^x(t) + iS_{\ell}^y(t) = \sqrt{\frac{2S}{N}} \sum_{\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{q} \cdot \ell - \omega(\mathbf{q})t)} b_{\mathbf{q}}, \quad (2.73)$$

$$S_{\ell}^{-}(t) = S_{\ell}^x(t) - iS_{\ell}^y(t) = \sqrt{\frac{2S}{N}} \sum_{\mathbf{q}} e^{-i(\mathbf{q} \cdot \ell - \omega(\mathbf{q})t)} b_{\mathbf{q}}^{\dagger}, \quad (2.74)$$

$$S_{\ell}^z(t) = S - \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} e^{i[(\mathbf{q}' - \mathbf{q}) \cdot \ell - \{\omega(\mathbf{q}') - \omega(\mathbf{q})\}t]} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}'}. \quad (2.75)$$

ここで、 $b_{\mathbf{q}}^{\dagger}$ 、 $b_{\mathbf{q}}$ はそれぞれマグノンの生成・消滅演算子である。これらを式 2.63 に代入してまとめると、スピン相関関数のうち時間依存があってキャンセルされないものは $\alpha = \beta = x$ および $\alpha = \beta = y$ の部分のみであり、散乱断面積は

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)^{\text{inel}} = \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{k'}{k} \frac{(2\pi)^3}{v_0} \frac{1}{2} S(1 + \tilde{\kappa}_z^2) \left\{ \frac{1}{2} g f(\kappa) \right\}^2 e^{-2W(\kappa)} \quad (2.76)$$

$$\times \sum_{\tau\mathbf{q}} [n \delta(\hbar\omega + \hbar\omega(\mathbf{q})) \delta(\kappa - \mathbf{q} - \tau) + (n+1) \delta(\hbar\omega - \hbar\omega(\mathbf{q})) \delta(\kappa + \mathbf{q} - \tau)], \quad (2.77)$$

$$n = \frac{1}{e^{\hbar\omega(\mathbf{q})/k_B T} - 1} \quad (2.78)$$

と書くことができる。フォノンによる非弾性散乱のとき (式 2.40) と同様の式となっている。

磁気非弾性散乱のもう一つの例として、結晶場励起を伴う散乱について紹介する。結晶場は各原子について独立に作用する場であり、異なる原子の磁気モーメント間で相関はない。よって、非干渉性散乱となる。散乱断面積のうち、式 2.62 と式 2.63 の和は

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} &= \frac{k'}{k} \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2} \right)^2 \sum_{\alpha,\beta} (\delta_{\alpha,\beta} - \tilde{\kappa}_{\alpha}\tilde{\kappa}_{\beta}) \sum_{\ell d \ell' d'} \frac{g_{\ell'} g_d}{4} f_{\ell'}^*(\kappa) f_d(\kappa) e^{-i\kappa \cdot (\mathbf{R}_{\ell d} - \mathbf{R}_{\ell' d'})} e^{-W_{\ell'}} e^{-W_d} \\ &\times \frac{1}{2\pi\hbar} \int \langle S_{\ell' d'}^{\alpha}(0) S_{\ell d}^{\beta}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \end{aligned} \quad (2.79)$$

となるが、スピン相関関数の部分では $\ell', d' \neq \ell, d$ のときに 0 となることを踏まえ、この式のスピン演算子を時間依存しない形に戻してみると、

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = N \frac{k'}{k} \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2} \right)^2 \left| \frac{1}{2} g f(\kappa) \right|^2 e^{-2W} \sum_{\alpha,\beta} (\delta_{\alpha,\beta} - \tilde{\kappa}_{\alpha}\tilde{\kappa}_{\beta})$$

⁵これらの式の Fourier 級数部分のうち、空間位相の符号は、Holstein と Primakoff の論文 (Phys. Rev. **58** (1940) 1098) と反転しているが、ここではテキスト内で統一した。

$$\times \sum_{\lambda, \lambda'} P_{\lambda} \langle \lambda | S_{\alpha} | \lambda' \rangle \langle \lambda' | S_{\beta} | \lambda \rangle \delta(\hbar\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'}), \quad (2.80)$$

$$P_{\lambda} = \frac{e^{-E_{\lambda}/k_B T}}{\sum_{\lambda} e^{-E_{\lambda}/k_B T}} \quad (2.81)$$

と表される。粉末試料の場合は、スピン方向に関して平均化され、

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = N \frac{k'}{k} \left(\frac{\gamma e^2}{m_e c^2} \right)^2 \left| \frac{1}{2} g f(\kappa) \right|^2 e^{-2W} \frac{2}{3} \sum_{\alpha} \sum_{\lambda, \lambda'} P_{\lambda} |\langle \lambda' | S_{\alpha} | \lambda \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_{\lambda} - E_{\lambda'}) \quad (2.82)$$

となる。

3 中性子散乱の実験に関すること

この章では、中性子散乱の実験に際して必要な情報をごく簡単に紹介していきたい。なお、中性子ビームを用いた実験手法は多岐に及び、それぞれ豊富な実験技術の蓄積がある。本テキストでそれらをカバーすることは到底できないので、詳細な情報を必要とされる方は、教科書や論文、実験に精通している方々などから情報を得るとよいと思われる。

3.1 中性子散乱実験のメリットとデメリット

注目している物質に対して微視的研究を実行する場合、中性子散乱を用いるかどうかを決める材料として以下のようなメリット・デメリットが考えられる。

< メリット >

- 原子核による散乱と電子の磁気モーメントによる散乱
中性子散乱では、散乱体中の原子核による散乱と電子による磁気モーメントによる散乱があるので、格子系と磁性の両方の情報を得ることができる。また、散乱過程はその中間状態を考慮しなくてよいことから、散乱強度を定量的に扱うことができ、微視的な物理量を求められることが多い。
- 核の散乱振幅は原子番号に無関係
X線回折とは異なり、原子核による散乱の振幅は、各元素や同位体によって特に規則性がない決まった値をもつ。よって、軽い元素を含む物質の原子位置やそのダイナミクスを調べることができる。また、周期律表で隣り合う元素を含む物質においても、X線に比べればそれぞれの原子を比較的に区別しやすいし、さらに同一元素でも同位体を区別することができる。
- 中性子の高い透過率
中性子は電荷をもたないことから、通常は試料に対する中性子の侵入長はX線に比べてはるかに大きく、おおむね10mm程度はある。よって試料のバルクの性質を観測することができる。また、適切な材質を用いれば、クライオスタットなどにビーム透過用に特別薄い窓をつけなくてもよい。通常、クライオスタットのビーム照射部には、中性子透過率がよいアルミニウム (Al) を用いている。超伝導磁石を用いた実験や、圧力セルを用いた実験なども、ビームを用いた他の微視実験に比べれば行いやすい。
- 波数空間およびエネルギー空間に対する測定が可能
中性子の分散関係より、結晶の原子間隔 (Å) 程度の波長の中性子が持つエネルギーは、meVのオーダーとなる。これは多くの強相関電子系物質の持つエネルギースケールと重なるので、分光器を適切に設計すれば対象物質の空間構造だけでなく、ダイナミクスを観測することができる。

< デメリット >

- 中性子フラックスが低い
通常、中性子の入射ビームのフラックスはそれほど高くない。そのため、常識的な実験時間内でよいS/N比で実験データを得るためには、大型の試料を用意したり小さな試料を大量に集めることが必要になってくる (大雑把には

数十 mg から数十 g くらい)。また、入射中性子をなるべく無駄なく使用するため、中性子の波数およびエネルギー分解能を上げることが難しい。例えば、3 軸分光器の場合、エネルギー分解能は用いている中性子のエネルギーの数%から 10%程度である。入射ビームのフラックスは中性子の線源 (原子炉や加速器) や各分光器に依存するので、非常に強度が小さい非弾性散乱を測定する実験などでは、適切な条件で実験を行うことは実験が成功するか否かの大きな要因となる。

- 元素によっては、中性子の吸収や非干渉性散乱が大きい

例えば、ホウ素 (B)、ロジウム (Rh)、カドミウム (Cd)、インジウム (In)、サマリウム (Sm) からツリウム (Tm) までの希土類、イリジウム (Ir)、金 (Au)、水銀 (Hg) は大きな中性子の吸収断面積を持ち、中には非常に大きな吸収断面積のため実験が困難なものもある。そのため、これらの元素を含む実験を行う際は、試料の形状やサイズ、入射中性子のエネルギーを考慮に入れた方がよい。ホウ素 (B) など非常に大きな吸収断面積を持つものに関しては、吸収断面積の少ない同位体をエンリッチした試料を用いる場合がある。各元素や同位体の吸収断面積は、中性子散乱の教科書 [4,6] や NIST の Web ページ [8] に載っているので、実験を行う際はあらかじめ調べておく必要がある。また、大まかな吸収係数の計算は、NIST の Web ページで計算できる [19]。一方、水素 (H) は非干渉性散乱が大きいので、やはり重水素を用いた試料を用意する場合がある。

- 大規模設備

中性子を作り出すには原子炉や加速器などの大規模設備が必要になる。このため、実験は関連する研究施設で行うことが必須である。中性子散乱実験を行う際は、通常の自研究室での巨視量実験とは異なり、年度や半期ごとに研究施設に研究計画を提出し、審査を受け認められた後、各分光器のルールやスケジュールに従ってマシンタイムの予約をする必要がある。また、中性子分光器は多くの研究グループが使用を希望するため、マシンタイムは通常、1 年あたり数日から 1-2 週間ほどであり、実験時間は限定される。よって、試料作成および成形、巨視量測定での物性チェックなどは、あらかじめ計画的に行う必要がある。

3.2 分光器や回折計の種類

現在、世界の研究施設で使われている中性子散乱の分光器や回折計は多種に及ぶが、ここでは重い電子系の研究で頻繁に用いるであろうものの一部を紹介する。

- 3 軸型分光器

3 軸型分光器は、散乱面に対して垂直な 3 つの回転軸を用意し、それぞれで中性子の単色化・散乱体による散乱・散乱中性子の分光を行う分光器である。その模式図を図 2 に示す。中性子ビームの流れとしては、まず、原子炉などで定常的に生成された白色の中性子を、上流より 1 軸目にあるモノクロメーター用単結晶に照射することにより、モノクロメーターでの Bragg 反射を利用し、必要なエネルギーに単色化する。次に、それを 2 軸目にある試料に照射し、中性子を散乱させる。さらに散乱された中性子は 3 軸目にあるアナライザー用単結晶に照射され、そこでの Bragg 反射を利用して散乱中性子のエネルギーを分光する。最後に分光された中性子は検出器に到達し、検出されるという仕組みである。モノクロメーターとアナライザーの結晶の散乱条件を同一にすれば、弾性散乱を測定でき、両者の条件を変えれば、非弾性散乱を測定できる。また、非弾性散乱では、アナライザーの条件を固定しモノクロメーターの結晶角と散乱角を変化させて非弾性散乱を行う方法 (k_f コンスタント) と、その逆 (k_i コンスタント) がある。さらに、結晶構造や磁気構造を調べる実験では、十分な回折強度を得るために、散乱された中性子の分光は行わずに 3 軸目のアナライザー結晶を取り外し、その散乱角を 0 にしてストレートにする方法 (2 軸モード) が用いられることもある。実験で走査可能な波数およびエネルギー空間は、分光器のスペックと選択した中性子のエネルギーに大きく依存し、また中性子の波数・エネルギー分解能は、選択した中性子のエネルギーや水平方向のコリメーターに依存する (論文などではコリメーターの種類を、上流より 1st-2nd-3rd-4th と記載されることがある)。一般的には、分光器が設置してある平面に平行な面が散乱面となり、その中で測定がおこなわれる。

3 軸型分光器では、試料に照射して散乱された中性子のうちのほとんどの部分を捨ててしまい、1 つの検出器に到達したものだけを測定している。このため、広い波数およびエネルギー空間を短期間に走査するには適していないが、特定の波数・エネルギーでのシグナルを詳細に測定するには適している。最近では、散乱された中性子を効率よく拾うための分光器の改良も行われている。また、中性子の単色化および分光に単結晶の Bragg 反射を用いているので、必然的に目的の波長の中性子に対し、高調波が混入してしまう。これを除去するために、各種フィルター (例えば PG フィルターや冷却された Be フィルター) を用いている。各フィルターには、高調波成分の除去

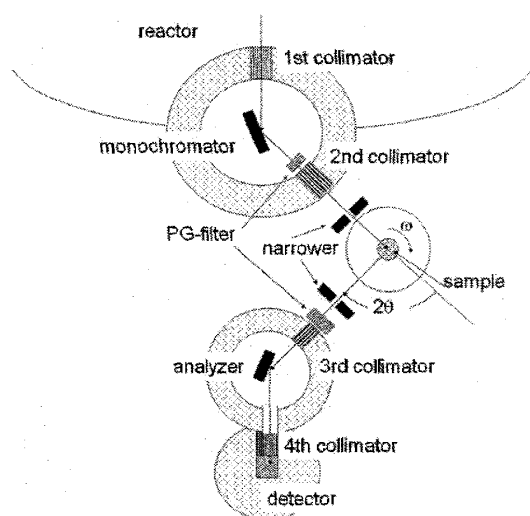


図 2 3 軸型分光器の模式図。

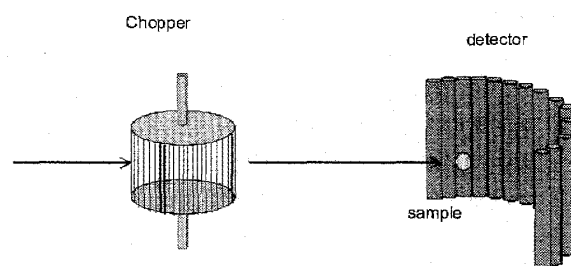


図 3 チョッパー型分光器の模式図。

効率が特に良い中性子のエネルギー値や領域があるので、あらかじめ調べておくといよい。3 軸型分光器の詳細は教科書 [4] が詳しい。

● チョッパー型分光器

チョッパー型分光器 (模式図は図 3) では、白色のパルス状中性子ビームの通過点にチョッパーと呼ばれるスリットのついた回転体を 1 個から複数個置き、それらの位置や回転数を制御することによって目的の速度 v_i を持つ単色中性子のみを取り出す。ここで、 t_i と L_i を中性子がチョッパーを通過してから試料に到達するまでの時間と距離とすれば、入射中性子に対して $t_i = L_i/v_i$ 、波数 $k = mL_i/\hbar t_i$ 、エネルギー $E = \hbar^2 k^2/2m$ がそれぞれ求められる。その中性子ビームは試料に照射され、散乱された中性子は試料の周りに試料からの距離が等しくなるように多数敷き詰められた検出器で観測される。チョッパーを通過した中性子が検出器に到達する時間 t_{total} を計測すれば、中性子が試料で散乱されてから検出器に到達するまでの時間 t_f とその時の波数 k' 、エネルギー E' はそれぞれ、

$$t_f = t_{\text{total}} - t_i, \quad k' = \frac{mL_f}{\hbar t_f}, \quad E' = \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} \quad (3.1)$$

と求められる。ここで L_f は試料から検出器までの距離である。また、入射ビームおよび散乱ビームの方向はそれぞれの検出器の位置と入射ビームの方向から求められる。このようにして中性子散乱における散乱ベクトル $\kappa = k' - k$ とエネルギー変化 $\hbar\omega = E - E'$ を求める方法を飛行時間法 (Time-of-Flight 法) と呼び、パルス状中性子を生み出す加速器施設の分光器によく用いられる。検出器を試料を覆うように配置することにより、地面に対して水平方向だけでなく垂直方向の成分をもつ散乱ベクトルの散乱にも対応できる。この方法では、一度に広い波数空間およびエネルギー空間を走査できるため、例えばマグノンの分散などを測定するのに適している。一方、飛行時間法を用いた分光器には、入射中性子として白色中性子を用い、さらに試料によって散乱された中性子は結晶アナライザーを用いて単色化するという条件のもとで、飛行時間法を用いて散乱による中性子のエネルギー差を求めるものもある。チョッパー型分光器の詳細は教科書 [5] が詳しい。

● 粉末回折計

粉末試料による結晶中のイオンや磁気モーメントの構造解析を行うために、中性子回折装置がよく用いられる。原子炉などの定常中性子源を持つ施設では、モノクロメーターの単結晶で単色化された中性子を粉末試料に照射し回折させる。Bragg 反射や散漫散乱を測定する場合は、散乱中性子のエネルギーを分光する必要は特にないので、アナライザーを介さずに直接検出器に到達させる。この状況は 3 軸型分光器を 2 軸モードで使う場合と同じであるが、中性子回折装置ではさらに測定効率を上げるために、試料から等距離にある周囲に検出器を多数配置し、散乱中性子をまとめて測定する。一方、加速器のようにパルス中性子源を持つ施設では、パルス状の白色中性子を粉末試料にあて、決まった散乱角に配置された検出器に到達する中性子を飛行時間法を用いて分光することにより、回

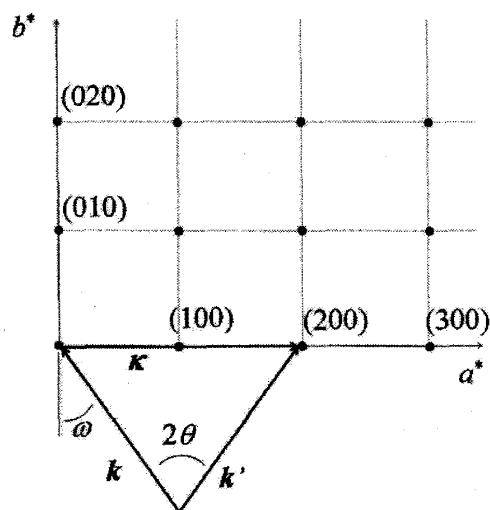


図 4 逆格子空間と散乱ベクトルの関係。

折パターンを得ている。つまり、試料で回折が起こる条件である Bragg の法則 $2d \sin \theta = \lambda$ に対して、定常中性子源では λ を固定し θ を変化させて測定するが、パルス中性子源では θ を固定し λ を変化させることにより測定を行っている。

3.3 実験に際して知っておきたいこと

ここでは、中性子散乱実験を行う上で知っておきたい事柄をいくつかあげておく。

● 逆格子空間と分光器のモーター角の関係

中性子散乱では、中性子のエネルギーを制御したうえで、散乱ベクトル κ を波数空間 (逆格子空間) 内で走査し散乱強度を測定することにより、対象物質の微視的構造やダイナミクスを調べている。しかし、分光器で直接制御できるのはエネルギーや κ ではなく、分光器の各モーターや中性子の飛行時間などである。ここでは 3 軸型分光器を例にして、分光器の各モーターと波数空間内での κ の動きの関係を見てみたい。

まずは、弾性散乱の場合 ($k = k'$) について考えてみる。図 4 は単結晶の対象物質の逆格子空間の中に、入射中性子の波数 k と散乱中性子の波数 k' 、散乱ベクトル κ を書き込んだ物を示している。Laue の条件によれば、 κ と逆格子ベクトルが等しくなるときに、Bragg 反射が起こる。逆格子点近傍の波数空間において散乱強度を測定する際、まず、図 2 において試料が乗っているテーブルのみを回す (試料回転角 ω を動かす) ことは、逆格子空間では、各逆格子点を固定し、さらに κ の長さを維持したまま (つまり k と k' で作る三角形の形を維持したまま)、原点を中心に κ を回転させることに対応する。このような走査法を ω スキャンという。また、図 2 においてアナライザーシールドおよび検出器シールドを動かし散乱角 2θ を変えることは、逆格子空間では k を固定したまま k と k' のなす角を変えることにより、 κ の長さや向きを変えることに対応する。このような走査法を 2θ スキャンという。さらに、図 2 において試料回転角 ω をある値だけ変えたとき、同時に散乱角 2θ をその 2 倍だけ変化させることは、逆格子空間では κ の向きは変えずにその長さのみを変化させることに対応する。このような走査法を $\theta - 2\theta$ スキャンという。 ω スキャンは逆格子空間の回転方向のスキャンであるのに対し、 $\theta - 2\theta$ スキャンは放射方向のスキャンとなっており、それらは直交する。

非弾性散乱のときは、図 2 においてモノクロメーターあるいはアナライザーのテーブル角と散乱角を動かすことにより、中性子のエネルギーを変化させる。これは、逆格子空間では k あるいは k' の長さを変えることに対応する。例えば、散乱ベクトルを変えずにその点での散乱強度のエネルギー変化を測定することは (これをコンスタント Q スキャンという)、逆格子空間では κ を固定しながら k あるいは k' の長さを変えることに対応し、当然 k と k' で作る三角形は、非弾性領域では二等辺三角形からずれていく。

● 消衰効果

実験に用いる試料は、良い結晶性を持つものでもそれは完全ではなく、実際には多少の格子欠陥や不純物の混入、

さらには結晶軸のずれが存在する。これは、試料中には乱れのない微少体積の結晶(モザイク片)が多数あり、それらの結晶面がお互いに少しずつずれたような状態で集合しているように考えることができる。これを結晶のモザイク構造という。中性子が試料によって回折される際、その結晶面のずれにより Bragg ピークの波数空間における幅は増大する。実験で観測される Bragg ピーク幅は、これに加えて中性子ビームや分光器に起因する幅がたたまれたものとなる。

単結晶に中性子を照射する際は、結晶の完全性が Bragg 散乱強度に強く影響を及ぼすことがある。良い結晶性を持つために、1つあたりのモザイク片が大きい場合、そのモザイク片内のある面で反射された中性子は、同一モザイク片内の他の面で複数回散乱されてしまい、結晶から出てきて検出器で観測される中性子は減少してしまうことがある。また、1つあたりのモザイク片の大きさは小さくてもそれらのモザイク角が小さく結晶の面がそろっている場合は、試料に入射した中性子はその表面付近のモザイク片によって散乱されてしまうので試料内部まで中性子は届かなくなり、試料のうち散乱に寄与する体積が小さくなってしまう。これらの原因によって散乱強度が小さくなる効果を消衰効果といい、散乱強度の定量解析を困難にさせる原因となる。

消衰効果をデータ処理で補正するのはかなり難しいので、単結晶を用いた実験で強度に関する精密なデータが必要な場合は、散乱強度に対する試料のサイズ依存性を調べるなどの対策が必要である。また、消衰効果は強度が大きい Bragg ピークに対して顕著に表れるので、弱いピーク強度をもつ Bragg 散乱のデータを解析に使用するという配慮もあるとよい。

● 積分強度

例えば、単純な反強磁性秩序を示す系において、中性子弾性散乱実験を行い磁気モーメントの大きさを求めたい場合は、磁気 Bragg ピークおよび参照核 Bragg ピークの強度を測定する必要がある。その際、散乱中性子の取りこぼしがないように、それぞれの Bragg ピークの強度を ω や θ などの角度に関して積分した強度を用いるとよい。ある決まった分光器のコンディションの中で、単結晶試料に入射中性子ビームを完浴させたとき、それぞれの散乱中性子の積分強度は式 2.31 および式 2.68 をもとにして、おおよそ以下のように書ける。

$$I_m(\kappa_m) = KEA(\theta_m)L(\theta_m)N_m \frac{(2\pi)^3}{v_m} |F(\kappa_m)|^2 (1 - \kappa_{mz}^2) \quad (3.2)$$

$$I_n(\kappa_n) = KEA(\theta)L(\theta)N \frac{(2\pi)^3}{v_0} |F_n(\kappa_n)|^2. \quad (3.3)$$

ここで、 K 、 E 、 A 、 L はそれぞれ、実験装置のコンディションやビーム強度によって決まる定数(スケールリング因子)、消衰効果の補正因子、中性子の吸収を補正する因子、ローレンツ因子である。また、同一試料で各ピークの測定を行うことを前提に、 $Nv_0 = N_mv_m = V$ とする。まず、消衰効果に関しては、前に述べたように強度の小さい Bragg ピークを利用するなどをして、補正因子をなくすように工夫する必要がある。吸収補正因子に関しては、物質の組成や試料の形状、サイズによっては考慮する必要もあるが、今は吸収が無視できる状態にあるとする。ローレンツ因子は、 ω スキャンや $\theta - 2\theta$ スキャンによって積分強度を求めた場合、単結晶では $L(\theta) = 1/\sin 2\theta$ である。また、重い電子系に対する実験のように低温で測定を行う場合、通常の物質では Debye-Waller 因子 e^{-W} はほぼ 1 であると考えられる。よって、これらの2つの式の比をとって整理することにより、磁気散乱振幅 $gSf(\kappa) (= \mu f(\kappa))$ の値を見積もることができる。複数の磁気 Bragg ピーク強度に対して $\mu f(\kappa)$ を見積もれば、その κ 依存性に対して $\mu f(0) (= \mu)$ を求めることにより、磁気モーメントの大きさが得られる。

4 重い電子系に対する中性子散乱の適用例

重い電子系物質は、f 電子が持つ対称性や自由度、さらに伝導電子との強い相関により、低温で多様な性質を示すことが分かってきた。それらのほとんどにおいて磁性は重要な役割を果たしており、磁気的性質を微視的に調べることができる中性子散乱法は、重い電子系に対する研究において威力を発揮してきた。この章では、中性子散乱法を重い電子系物質に適用した研究に関する膨大な報告のうち、いくつかを簡単に紹介する。

4.1 磁気構造

重い電子系物質は低温で磁気秩序を示すものが多く、その構造を決定するのに中性子磁気弾性散乱実験は欠かせない。例えば、少数キャリア系と呼ばれる物質群では、キャリア数が少ないために f 電子の結晶場や c-f 混成、長距離相互

作用、格子歪みと f 電子状態の結合などの特徴が顕著に表れ、それらが絡み合うことによって多彩な基底状態をもたらす。少数キャリア系の中でも、CeP は 10 K 以下で磁気秩序を示すが、転移点以下における磁化 [20] では多段のメタ磁性転移が観測されることから、磁気秩序は様々な周期構造をとりうることを期待される。これまでの CeP に対する磁場中中性子弾性散乱実験 [21] では、磁場中において反強磁性構造は、Ce サイトに $2\mu_B$ の大きさを持つ磁気モーメントが強磁性的な配列をした層と、 $0.7\mu_B$ の大きさをもつ磁気モーメントが反強磁性的に配列した層がスタックしており、層の厚さや反強磁性のスピンの配列が磁場によって変化することが明らかになっている。各層の Ce イオンの磁気モーメントの大きさは、それぞれ立方晶結晶場による Γ_8 と Γ_7 結晶場準位から期待されるものに対応する。常磁性領域では結晶場基底状態は Γ_7 であることから、磁気秩序相で空間的に不均一に (層状に) 結晶場準位の変化が発生しているなら、その起源について興味を持たれる。さらに、CeP では磁場ではなく静水圧を印加することによっても、同様の磁気構造の変化が現れることは興味深い。

4.2 重い電子系常磁性体の磁気相関

重い電子系の物理では、重い電子状態の形成過程や磁気秩序との拮抗、さらにはその境界で起こる量子臨界現象との相互関係に対しては、例えば Doniach の相図をもちいて多くの議論がなされている。また、最近では量子臨界現象に対する研究が進むにつれ、Doniach の相図とは異なった自由度や電子状態、相互作用をベースとした相図も提案されている。その中で、秩序状態を示す物質ではなく、低温まで常磁性状態で安定化する物質に関して、微視的にどのような磁気相関が存在するのかということは大変興味深く、重い電子系の研究初期から中性子非弾性散乱実験により調べられている。例えば、常磁性体である CeCu_6 は低温で電子比熱係数が $1.6 \text{ J/K}^2 \text{ mol}$ ある重い電子系物質であり、Ce イオンを非磁性イオンである La で置換した系では、それらの電気抵抗や磁化率、比熱の温度変化が近藤格子系で期待される振舞いを示すことが知られている [22–24]。この系に対するミリケルビン領域での中性子非弾性散乱では、中性子のエネルギートランスファーが 0.3 meV 程度の低エネルギー領域において、波数依存性がほとんどない磁気散乱 (準弾性散乱: 揺らぎの振動数に比べ寿命が非常に短い励起に対しておこる散乱) と特定の波数でピーク構造を持つ磁気散乱 (非弾性散乱) の 2 成分が観測され、それらに対応する磁気揺らぎは強い一軸異方性をもつことが明らかにされた [25]。波数依存性がなく準弾性的な散乱が観測されることは、その揺らぎに原子間での相関はなく、局在磁気モーメントが緩和していることを意味するので、系には近藤効果による局所磁気相関が存在することを示唆している。一方、ある波数でピークを持つ励起は、Ce 磁気モーメント間の反強磁性相関に対応する。ただ、その相関長は 10 \AA 以下程度と非常に短い。両者の散乱ピークのエネルギー幅の温度依存性を見てみると、局所磁気相関と Ce 磁気モーメント間の反強磁性相関に起因するピークはそれぞれ 0.42 meV と 0.21 meV であり、前者は近藤温度 $\sim 5 \text{ K}$ と同程度である。このようにして、中性子非弾性散乱実験によって重い電子状態における磁気的な挙動を知ることができる。

また、重い電子系 CeRu_2Si_2 では、低温まで秩序を示さないにもかかわらず磁場を印加すると $B_c \sim 8 \text{ T}$ で磁化にメタ磁性的な変化が現れる。そこでは磁化は相転移とは異なるクロスオーバー的な性質を示し、一方、フェルミ面には大きな変化が発生する [26, 27]。この異常は単なる結晶場のレベルクロスなどではなく、電子相関に起因したものであると考えられているが、その機構はまだ十分には明らかになっていない。中性子非弾性散乱実験では、やはり局所磁気相関と Ce 磁気モーメント間の磁気相関の両者に対応する磁気散乱が観測されており、後者は B_c を境に大きく変化することが分かっている [25, 28, 41]。この系でのメタ磁性異常に関しては、中性子散乱以外にも多くの実験データや理論的提案あり、この問題の解決に向けた研究が行われている。

4.3 量子臨界点近傍での非フェルミ液体的挙動

重い電子系において、反強磁性などの低温秩序相を圧力やイオン置換によって抑制すると、その転移点が絶対零度になる点 (量子臨界点) 近傍では、通常金属で期待されるフェルミ液体的な励起とはかけ離れた挙動が顕著になる場合がある。そこでは、比熱や磁化率、電気抵抗などの巨視量に、通常とは異なる温度依存性 (あるいは弱く発散する振舞い) が現れる。そのような非フェルミ液体的挙動には、圧力やイオン置換などによって制御された磁気相関が強く関係することが期待され、中性子非弾性散乱によってそれを微視的に測定する試みが行われている。

UCu_5 は 15 K で反強磁性秩序を示すが、Cu サイトを Pd で置換した系 $\text{UCu}_{5-x}\text{Pd}_x$ では Pd 混入とともに反強磁性は抑制され、その量子臨界点は $x = 1 - 1.5$ に存在する。また、 $x \geq 2$ ではスピングラス状態が現れ、この系の量子臨界現象には、抑制された反強磁性相関とともに乱れの効果の重要性が示唆されている。量子臨界点近傍の組成に対して行った中性子非弾性散乱実験 [30] では、量子臨界揺らぎに対応すると思われる準弾性的な散乱スペクトルが観測された。散

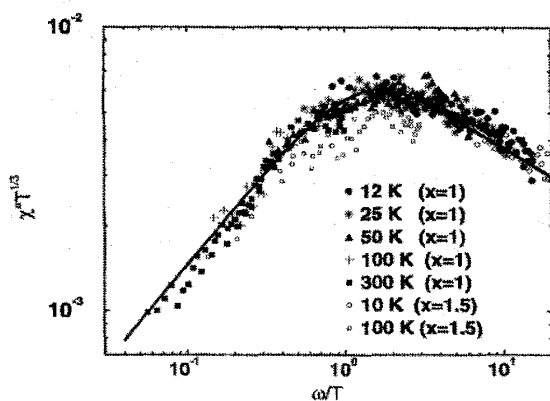


図5 $\text{UCu}_{5-x}\text{Pd}_x$ の反強磁性量子臨界点近傍での非弾性散乱スペクトルより求めた帯磁率の虚部。実線は $\chi'' T^{1/3} \sim (T/\omega)^{1/3} \tanh(\omega/1.2T)$ を示す。(Reprinted figure with permission from [30]. Copyright 1995 by the American Physical Society.)

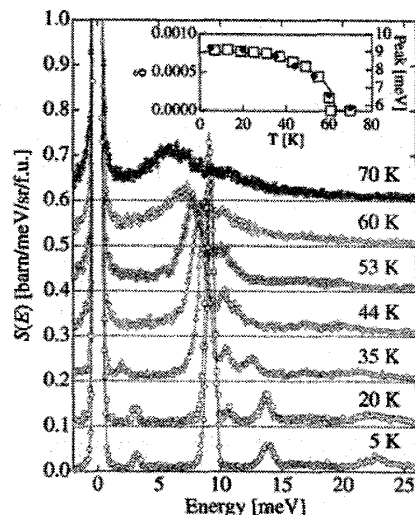


図6 $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の結晶場励起スペクトルの温度変化。内挿図は、最も強度が強い結晶場励起のエネルギー位置と、X線回折で求めた Ru 原子位置のずれ δ の温度変化の比較。(Reprinted figure with permission from [33]. Copyright 2005 by the American Physical Society.)

乱強度の波数依存性については、 UCu_5 の反強磁性波数ベクトルと等価な点で若干強度が増大するものの、波数依存性がない成分が大きな強度で存在する。このことは磁気相関はおおむね局所的に近いスケールで発生していることを示唆する。得られた散乱強度から各温度における一般化帯磁率の虚部 χ'' を見積もりそれをプロットすると、各波数において $\chi''(\omega, T) = T^{-1/3} Z(\omega/T)$ という形にスケールされることが発見された(図5)。これは、前に見た近藤効果による準弾性スペクトルとは異なっており、非フェルミ液体的挙動を微視的にとらえた興味深い実験である。

4.4 結晶場励起

充填スクッテルダイト化合物である $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ は、 $T_{\text{MI}} = 63 \text{ K}$ 以下で電荷密度波のような秩序状態が発生し、さらに T_{MI} では金属伝導 ($T > T_{\text{MI}}$) から絶縁体伝導 ($T < T_{\text{MI}}$) への変化を伴う。現在ではその秩序変数はスカラー秩序と呼ばれ議論されている [31, 32]。この転移前後でのキャリアー状態の変化に伴い、中性子非弾性散乱では Pr の 4f 電子の結晶場励起スペクトルに顕著な変化が観測された [33]。図6は結晶場励起スペクトルの温度変化を示す。 T_{MI} より十分低温では明瞭な結晶場励起が観測されるのに対し、温度上昇とともに励起ピークの幅は広がりはじめ、 T_{MI} 近傍ではその幅は顕著に増大する。これは、低温では局在性の強い Pr 4f 電子が、 T_{MI} より高温では p-f 混成が強くなることによって遍歴性を持つこと起因しており、この変化が電気伝導に寄与していることが示唆される。また、この実験では T_{MI} 以下で2つの Pr サイトのうち1つサイトでの低エネルギー結晶場準位が大きく変化することが明らかにされた。これは空間的に変調をもつ秩序変数の発生に起因すると考えられる。

4.5 多極子秩序

希土類を含む結晶では、希土類イオンの f 電子がもつ基底 J 多重項が結晶場によって分裂するため、f 電子状態は結晶の対称性を反映した波動関数で表される。高い対称性を持つ結晶の場合、f 電子にはいわゆるクラマース縮退と呼ばれる時間反転対称性による縮退のほかに、結晶の対称性に起因した縮退が残り、軌道自由度(多極子の自由度)が発生する場合がある。その軌道縮退を解くようなサイト間相互作用がある場合には多極子モーメントの秩序状態が現れることから、その候補となる物質に対しては多くの研究がなされてきた。中性子散乱実験では、例えば反強四重極秩序のように秩序が電気的な場合には、それを直接観測することができないため、系に磁場を印加して四重極秩序を反映した磁気双極子成分を誘起させ [34]、それを観測する試みがなされる。この方法で四重極秩序状態を観測した物質としては、例えば PrPb_3 が挙げられる [35]。一方、八重極秩序のように磁気的な秩序に関しては、磁気形状因子に関する詳細な測定によって中性子弾性散乱実験で直接観測が可能であることが示唆される [36]。例えば、 $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ におけるいわゆる IV 相の秩序

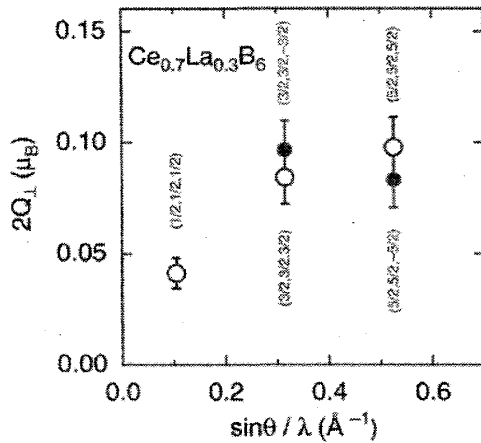


図 7 $\text{Ce}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ ($x = 0.3$) の反強八重極秩序による磁気散乱の磁気形状因子。(Reprinted figure with permission from [38]. Copyright 2007 by the Physical Society of Japan.)

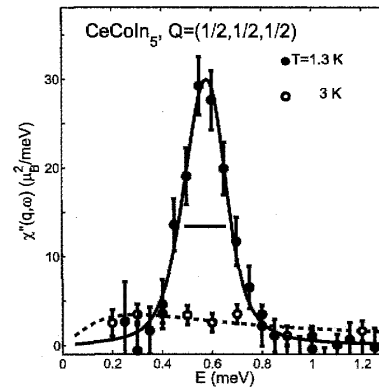


図 8 CeCoIn_5 の超伝導相における磁気励起スペクトル。(Reprinted figure with permission from [39]. Copyright 2008 by the American Physical Society.)

変数に関しては、古くから多くの研究が行われているが、最近の共鳴 X 線散乱実験によって反強八重極秩序であることが明らかになった [37]。さらに、中性子弾性散乱実験によって秩序相の磁気形状因子が明らかになり、その散乱ベクトル依存性は通常の磁気双極子秩序によるものとは大きく異なり、散乱ベクトルが小さい部分では減少する様子が見られる (図 7) [38]。これは、中性子散乱によって反強八重極秩序が直接観測されたものと考えられる。

4.6 超伝導とレゾナンスピーク

重い電子系物質群が示す興味深い物性の一つが異方的超伝導であり、ほとんどの超伝導相が磁気秩序相近傍で発生することから、超伝導の発現機構に磁気相関が深く関与していることが示唆される。超伝導と磁気相関に関する中性子非弾性散乱を用いた研究は、重い電子系のみならず酸化物高温超伝導体や鉄砒素系超伝導体などでも精力的に行われ、多くの成果を挙げている。特に、d 波超伝導体においては非弾性スペクトルにレゾナンスピークが観測されることがあり、その振舞いから超伝導の空間対称性や、あるいは超伝導に関係する磁気相関の波数やエネルギー特性に関する情報を得ることができると期待される。

正方晶の重い電子系 CeCoIn_5 は $T_c = 2.3 \text{ K}$ で超伝導転移を示し、その超伝導対称性は、多くの巨視量実験より $d_{x^2-y^2}$ 型であると示唆される。Co や In サイトのイオン置換により $(1/2, 1/2, 1/2)$ という秩序波数を持つ反強磁性秩序が発生することから、その反強磁性相関が超伝導発現に強く関与していると考えられる。また、超伝導状態に磁場を加えると、その上部臨界磁場付近で不整合波数を持つ磁気秩序と共存した新たな超伝導相が現れる。この系のゼロ磁場での超伝導相において中性子非弾性散乱実験を行ったところ、磁気秩序が存在しないにもかかわらず $(1/2, 1/2, 1/2)$ の波数でシャープな励起 (レゾナンスピーク) が観測された (図 8)。この励起のエネルギーは温度上昇とともに減少し、 T_c でちょうど消失する。また、励起ピークのエネルギー幅は温度上昇とともに増大する。超伝導相における同様な励起は高温超伝導体においても見られ、その起源については多くの理論的研究がある。それらによれば、レゾナンスピークの発生は、d 波超伝導体のように超伝導ギャップ関数が波数空間で符号を変えて振動する場合、超伝導ギャップ関数の波数変化と、反強磁性不安定性を持つ波数やその強さがある条件を満たす時に、反強磁性不安定性を持つ波数でスピン帯磁率の虚部が共鳴状態のように著しく大きくなることに起因する。重い電子系では初めに UPd_2Al_3 でレゾナンスピークが観測され [40, 41]、さらにごく最近では CeCu_2Si_2 で不整合波数を持つレゾナンスピークが発見されている [42]。

5 重い電子系 URu_2Si_2 の隠れた秩序と反強磁性

この章では、私が多くの方々との共同研究として行ってきた、重い電子系ウラン化合物 URu_2Si_2 の隠れた秩序に関する中性子散乱実験を簡単に紹介したい。

5.1 重い電子系 URu₂Si₂ の「隠れた秩序」の問題

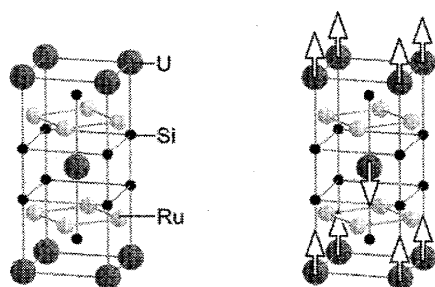
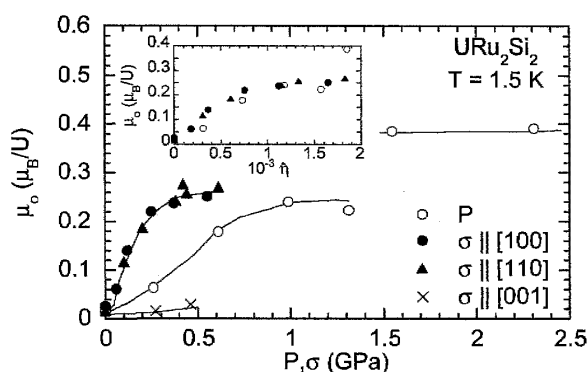
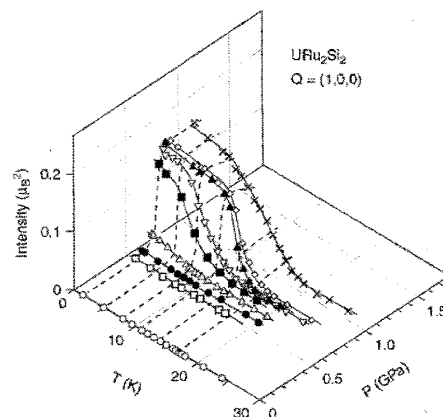
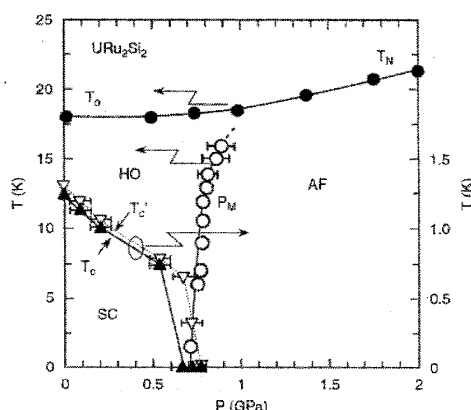
重い電子系 URu₂Si₂ (ThCr₂Si₂ 型体心正方晶) は、 $T_0 = 17.5$ K で相転移を起こし、さらに $T_c = 1.4$ K で異方的性質を持つ超伝導転移を示す物質である [43–45]。 T_0 での相転移では、比熱や磁化率、電気抵抗などの巨視量に二次相転移を示す明瞭な異常が観測され、その様子から秩序相ではフェルミ面の一部にギャップが発生していると考えられる。一方、中性子弾性散乱実験 [46] では $\sim T_0$ 以下で磁気 Bragg 反射が観測され、これは U 5f 電子による磁気モーメントが正方晶の c 軸方向に偏極した Type-I 反強磁性秩序 (秩序波数: $\mathbf{q} = (1, 0, 0)$) が形成されていると解釈される (図 9)。しかし、見積もられた秩序モーメントは $\mu_0 \sim 0.03 \mu_B/\text{U}$ と非常に小さく、比熱の飛び ($\Delta C/T \sim 300 \text{ mJ/K}^2\text{mol}$) などの巨視量の異常とは単純には対応しない。さらに、²⁹Si-NMR では μ_0 に対応する内部磁場は観測されない [47]。そこで、この巨視測定と微視測定間の不一致の起源を解明するために、物質の発見以来 25 年超にわたって実験的・理論的研究が精力的におこなわれてきた。特に、この相転移には「隠れた秩序」とよばれる未知な自由度による相転移が存在する可能性が議論されている [48]。これまでに、秩序変数の候補としては反強磁性 [49–52] のほかに、隠れた秩序として、四重極秩序 [53–57]、八重極秩序 [58, 59]、十六重極秩序 [60, 61]、三十二重極秩序 [62]、価数転移 [63]、U-pair 形成 [64]、異方的 SDW 転移 [65, 66]、charge current order [67]、helicity order [68]、動的 SDW [69]、nematic order [70, 71] など 20 を超える提案がなされているが、未だ解決には至っていない。

この相転移の起源を議論する上で大きな問題の 1 つは、巨視量に大きな異常をもたらす秩序変数と反強磁性がどのような関係にあるのかということが実験的によくわかっていないということである。また、隠れた秩序の候補の多くは、URu₂Si₂ がもつ正方晶の結晶対称性と密接な関係を持っているが、秩序変数と結晶対称性の関係については未知な点が多い。そこで、我々は URu₂Si₂ の圧力効果、一軸応力効果、さらにはイオン置換効果に対して、中性子散乱実験などの微視実験および巨視実験を行うことにより、これらの関係を明らかにしてきた。

5.2 静水圧下および一軸応力下中性子弾性散乱実験

我々は中性子弾性散乱実験を静水圧 [72, 73] および一軸応力下 [74, 75] で行うことにより、微弱反強磁性と格子歪みの関係を調べた。これらの実験で得られた、 $T = 1.5$ K における空間平均した反強磁性モーメントの大きさ μ_0 の静水圧 P および一軸応力 σ 依存性を、図 10 に示す。常圧における μ_0 の大きさは $\sim 0.02 \mu_B/\text{U}$ と見積もられるのに対し、静水圧を印加すると μ_0 は増大し、 $P = 1.0$ GPa では $0.25 \mu_B/\text{U}$ となった。さらに $P = 1.5$ GPa では μ_0 は $0.4 \mu_B/\text{U}$ に達する。一方、一軸応力を印加した場合は、その方向によって μ_0 の変化に強い異方性が現れた。すなわち、正方晶の [100] および [110] 方向の応力印加では μ_0 は顕著に増大するのに対し、[001] 方向の応力印加では μ_0 はほとんど変化しない。また、 $\mu_0(\sigma)$ の振舞いは $\sigma \parallel [100]$ と [110] で一致することから、 c 面内の一軸応力に関しては μ_0 は等方的な応答を示すことが示唆される。 μ_0 の静水圧および一軸応力依存性を比較したときに特徴的な点は、弱圧における μ_0 の増大率 $\partial\mu_0/\partial X$ ($x = P, \sigma$) は、静水圧に比べて一軸応力印加の方が 4 倍ほど大きいことである。つまり、静水圧に比べて一軸応力の印加の方が、 μ_0 は敏感に変化する。一方、 μ_0 の発生温度に関しては、 μ_0 の変化とは対照的に加圧によってわずかな増大を示すにすぎない。

これらの実験で得られた μ_0 の静水圧および一軸応力 ($\sigma \parallel [100], [110]$) 変化は非常によく似ていることから、両実験における μ_0 の増大には共通の起源が存在することが強く示唆される。そのことを明らかにするために、上記の実験によって得られた μ_0 の変化に関する、以下のような特徴を考えてみる。まず、(i) μ_0 は静水圧や c 面内の一軸応力により増大するが、 c 軸方向の一軸応力ではほとんど変化がないことである。次に、(ii) 一軸応力の印加は静水圧よりも顕著に μ_0 を変化させることが分かった。さらに、(iii) μ_0 の変化は c 面内の一軸応力に対しては等方的であるということである。一般に、正方晶には 6 つの独立した歪み $v, \eta, x^2 - y^2, xy, yz, zx$ (v : 体積, η : c/a) を発生しうる。このうち、前者 2 つは正方晶の対称性を保持した歪みであり、残りの 4 つは正方晶の対称性を破る歪みである。ここで、静水圧および c 軸方向に対する一軸応力では、正方晶の対称性を保持した歪みのみが誘起されるのに対し、 c 面内の一軸応力では正方晶の対称性を保持した歪みとそれを破る歪みの両方が誘起されることに注意したい。そうすると、(i) と (iii) の特徴から対称性を破る歪みは μ_0 の変化とは直接結びついていないと考えられる。一方、(ii) と (iii) の特徴から格子定数比 $\eta = c/a$ の増加が μ_0 の増大に重要な寄与をしていることが示唆される。このことをより明らかにするために、静水圧および一軸応力の印加による η の変化を超音波測定 [77] によって得られた弾性定数を用いて見積もると、両加圧条件下における μ_0 の変化は η をパラメーターとしてスケールされることがわかる (図 10 の内挿図)。この図より、 μ_0 を増大させるための η の変化の臨界値 η_c は、およそ 0.1% と見積もられる。ごく最近、中性子を用いて行われた精密な格子定数測定によっても上記のような μ_0 と η の関係性が確認された [78]。

図 9 URu₂Si₂ の結晶構造および磁気構造。図 10 URu₂Si₂ の空間平均された反強磁性モーメント μ_0 の静水圧および一軸応力変化。内挿図は静水圧および一軸応力による μ_0 の変化を格子定数比 $\hat{\eta} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$: ($\eta = c/a$) でプロットしたもの。(Reprinted figure with permission from [76]. Copyright 2007 by the Physical Society of Japan.)図 11 中性子散乱と交流帯磁率測定より得られた URu₂Si₂ の圧力-温度相図。右図には各圧力における反強磁性 Bragg ピーク強度の温度変化を示す [82]。

5.3 微弱反強磁性の起源

静水圧下中性子散乱実験ののちに行われた静水圧下 ²⁹Si-NMR 実験では、加圧下では試料内部に大きな反強磁性モーメントをもつ領域と磁気秩序を示さない領域が不均一に存在し、加圧によって増大するのは反強磁性モーメントが作る内部磁場ではなく、反強磁性領域の体積比であることが明らかになった [79]。つまり、我々の中性子散乱実験で観測した μ_0 の増大は、U 5f 電子のモーメントの伸びではなく、不均一反強磁性の体積比の増加に対応することになる。この実験結果から常圧における反強磁性領域の体積比を求めると、おおよそ 1% 弱と見積もられる。つまり、これが長年問題になっていた“微弱”反強磁性モーメントの正体である。さらに、このことは、常圧では残りの 99% の領域は未知の「隠れた秩序」によって占有されていることを意味しており、この秩序変数の発生が巨視量に異常をもたらしていると言える。その後、熱膨張 [80]、ミュオンスピン緩和 [81]、中性子散乱 [82]、電気抵抗測定 [83] によって圧力-温度相図が求められ、試料や圧力の質に注意しながら得られた相図は図 11 のようになった。常圧で見られる隠れた秩序 (HO) 相と加圧下における反強磁性 (AF) 相は 1 次相転移で分離され、 μ_0 は相境界において不連続に変化する。さらに超伝導 (SC) は隠れた秩序相のみで発生している。

このような μ_0 の不連続な変化は前節で示した μ_0 の振舞いとは異なっている。我々は、この違いは結晶の不完全性に起因した η の試料内の分布によるものと考えている [75, 76]。その様子を図 12 に示す。分布幅はおおよそ 0.01% 程度であり、このような小さい η の試料内分布は通常の測定では検出することが難しいと思われる。もちろん、常圧では隠れた秩序が発生しているので、 η の試料内の平均値は、 η_c より小さい。しかし、 η が分布しているため、試料内のごく一部では η_c を超える領域が存在し、そこでは反強磁性が不均一に発生していることが期待される。これが“微弱”反強磁性モーメントとして中性子散乱実験で観測されるものである。一方、加圧することにより、 η の試料内の平均値は増大す

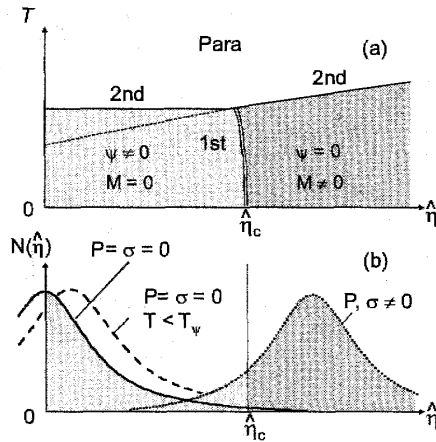


図 12 URu_2Si_2 の格子定数比-温度相図と格子定数比の分布関数 $N(\eta)$ のようす [75]。

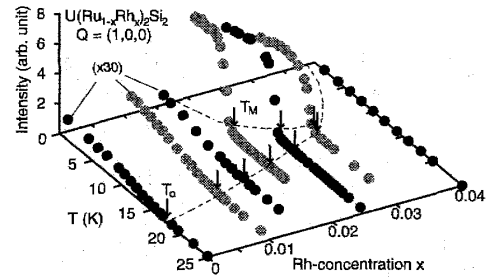


図 13 $\text{U}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ の磁気 Bragg ピーク強度の温度変化。(Reprinted figure with permission from [76]. Copyright 2007 by the Physical Society of Japan.)

る。このとき、 η の分布のために $\eta > \eta_c$ を満たす領域は加圧とともに増大し、それは不均一反強磁性の発生として観測される。このような場合、不均一反強磁性の体積比の圧力変化は、 η の分布の幅や分布の形に強く依存すると考えられる。つまり、分布幅が小さいときには不均一反強磁性の体積比 ($\propto \mu_0^2$) は 1 次相転移の臨界圧近傍で急激に増大するが、分布幅が大きいときにはそれは連続的に増加するであろう。これが実験によって μ_0 の圧力変化が異なった原因であると考えられる。

5.4 Rh 置換系での中性子散乱

静水圧および一軸応力下中性子散乱実験より、隠れた秩序相から反強磁性相に転移させるためには、 η を 0.1% 程度増大させる必要があることが分かった。我々は、 η の制御は加圧だけでなくイオン置換によっても可能であろうと考え、Rh 置換系 $\text{U}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ に注目した。 $\text{U}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ に対する室温での X 線回折 [84] によると、Rh 置換量の増加に対して中間濃度まではユニットセルの体積はわずかに増大し、また η は明らかに増大する。このときの η の増大率は $\partial \ln \eta / \partial x \sim 7 \times 10^{-2}$ と見積もられる。このことより、 η を 0.1% 増大させるにはわずか 2% 程度のイオン置換で十分であることが分かる。よって、 $\text{U}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ ($x \leq 0.05$) に対する中性子散乱実験を行い、低温相の変化を調べた [85–87]。

図 13 には各 Rh 濃度における磁気 Bragg ピーク強度の温度変化を示す。 $x \leq 0.015$ では常圧と同様に、微弱反強磁性に対応する非常に弱い Bragg ピークが観測された。一方、Rh 濃度が 2%–3% では、 T_M 以下で磁気 Bragg ピーク強度は増強され、その時の空間平均された反強磁性モーメントは 1.4 K で $\mu_0 = 0.24 \mu_B/\text{U}$ ($x = 0.02$) と見積もられる。 x が増大すると μ_0 は若干抑制されるとともに T_M は増大し、 $x = 0.03$ ではほぼ反強磁性のみが発生する。一方、 $x \geq 0.04$ では隠れた秩序及び反強磁性の両相が消失する。このように、得られる Rh 濃度-温度相図は $x \geq 0.04$ で両相が消失する以外は URu_2Si_2 の圧力-温度相図と類似しており、Rh 置換は圧力印加と同様の効果を系にもたらしていると考えられる。

イオン置換系での実験では、圧力セルを用いずに物性を制御できるために、圧力実験に比べて非弾性散乱のように散乱強度が小さい実験が行いやすいという利点がある。特に、 URu_2Si_2 の隠れた秩序相では、反強磁性秩序ベクトルと同じ $(1, 0, 0)$ の波数とそこから離れた $(1, 0, 4, 0)$ において強い磁気励起が観測され、特に前者のピークは T_0 以下でギャップが発生しているように振舞うことから、隠れた秩序変数と密接に関係していると考えられる [46, 88]。そこで、 $\text{U}(\text{Ru}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{Si}_2$ に対して中性子非弾性散乱実験を行い、両波数における磁気励起の Rh 濃度変化を調べた。図 14 は、 $x = 0.02$ における波数 $(1, 0, 0)$ の磁気励起スペクトルの温度変化である。 $T_M \leq T \leq T_0$ の隠れた秩序相では明瞭な磁気励起が観測されるのに対し、 T_M 以下の反強磁性相ではこの励起が消失している。同様の変化は他の Rh 濃度でも観測されることより、隠れた秩序相では磁気モーメントに関する基底状態と低エネルギー励起状態の間の行列要素 $g\mu_B \langle 1 | J_z | 0 \rangle$ が存在するのに対し、反強磁性ではそれが 0 になってしまうことが明らかになった。これは隠れた秩序相の微視的性質を議論する上で重要な情報である。一方、 $(1, 0, 4, 0)$ という波数における磁気励起は、Rh 混入によって急激にダンプするものの、常磁性相、隠れた秩序相、反強磁性相の全てにおいて観測された。そのエネルギー位置は温度変化するものの振舞いは大きく変わらないことから、少なくとも隠れた秩序相とは強く結びついていないかもしれない。両波数における同様の結果は、その後の静水圧下中性子非弾性散乱でも観測された [89]。

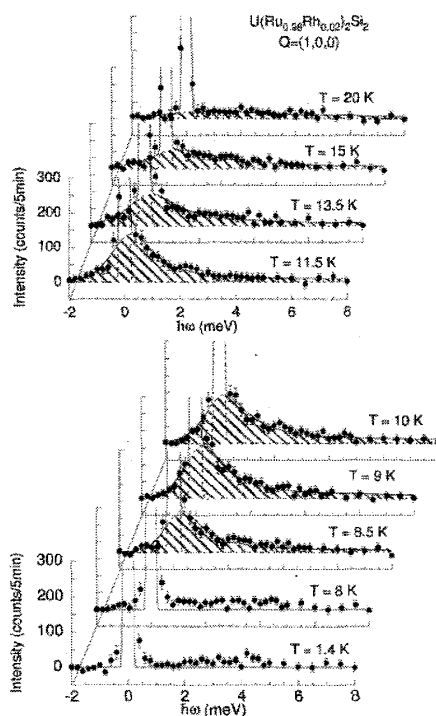


図 14 $\text{U(Ru}_{0.98}\text{Rh}_{0.02})_2\text{Si}_2$ の波数 $(1,0,0)$ における非弾性散乱スペクトルの温度変化。(Reprinted figure with permission from [85]. Copyright 2004 by the Physical Society of Japan.)

5.5 さいごに

ここでは、 URu_2Si_2 の隠れた秩序の問題に関する中性子散乱実験を中心に紹介した。 URu_2Si_2 の隠れた秩序に関する研究はここで紹介したもの以外にも多数あり、隠れた秩序は現在、国内外での重い電子系に関心を持つ研究者にとって、特に注目を集めている現象の1つとなっている。ごく最近の磁気トルク測定およびサイクロトロン共鳴の測定では、隠れた秩序変数は正方晶の4回対称性を破るものであることが提案され [70]、それを検証する実験や理論的考察も行われつつある。中性子散乱のみならず、アイデアに基づいた多角的な研究によって、今後の研究がさらに発展することを期待したい。

謝辞

このテキストを執筆するにあたり、桑原慶太郎先生および中田崇寛さんには議論をいただきました。また、私が中性子散乱の基礎に関する知識を得たのは、河原崎修三先生にご教授いただいたところが大きいです。さらに、 URu_2Si_2 に関する研究は、網塚浩先生や河原崎修三先生、都福仁先生、John A. Mydosh 先生をはじめ多くの方々との共同研究として行われました。特に網塚浩先生と天谷健一先生、榊原俊郎先生には URu_2Si_2 の研究に関して多くの議論をいただきました。ここに感謝の意を表します。最後に、重い電子系若手秋の学校の運営に携わっておられる藤秀樹先生をはじめ、皆様に感謝いたします。

参考文献

- [1] G. L. Squires: *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*, Dover Publications.
- [2] S. W. Lovesey: *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter* vol. 1 & 2, Clarendon Press.
- [3] T. Chatterji ed.: *Neutron Scattering from Magnetic Materials*, Elsevier Science.
- [4] G. Shirane, S. M. Shapiro and J. M. Tranquada: *Neutron Scattering with a Triple-Axis Spectrometer: Basic Techniques*, Cambridge University Press.

- [5] B.T.M. Willis and C.J. Carlile: *Experimental Neutron Scattering*, Oxford University Press.
- [6] 近桂一郎、安岡弘志 編: 「磁気測定 I (実験物理学講座 6)」, 丸善.
- [7] 星埜禎男 編: 「中性子回折 (実験物理学講座)」, 共立出版.
- [8] NIST が公表している核散乱長などの情報: <http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>.
- [9] K. Kaneko, N. Metoki, T. D. Matsuda and M. Kohgi: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 034701.
- [10] K. Iwasa, M. Kohgi, H. Sugawara and H. Sato: Physica B **378-380** (2006) 194.
- [11] K. Sasai, K. Hirota, Y. Nagao, S. Yonezawa and Z. Hiroi: J. Phys. Soc. Jpn. **76** (2007) 104603.
- [12] C. Kittel: *Quantum Theory of Solids*, John Wiley & Sons.
- [13] C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons.
- [14] M. Blume, A. J. Freeman and R. E. Watson: J. Chem. Phys. **37** (1962) 1245.
- [15] A. J. Freeman, J. P. Desclaux, G. H. Lander and J. Faber Jr.: Phys. Rev. B **13** (1976) 1168.
- [16] Wei Bao, P. G. Pagliuso, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, Z. Fisk, J. W. Lynn and R. W. Erwin: Phys. Rev. B **62** (2000) R14621; Phys. Rev. B **67** (2003) 099903(E).
- [17] 芳田奎: 「磁性」, 岩波書店.
- [18] 金森順次郎: 「磁性 (新物理学シリーズ (7))」, 培風館.
- [19] NIST の Web ページにある吸収係数など見積もり: <http://www.ncnr.nist.gov/instruments/bt1/neutron.html>
- [20] T. Inoue, T. Kuroda, K. Sugiyama, Y. Haga, T. Suzuki and M. Date: J. Phys. Soc. Jpn. **64** (1995) 572.
- [21] M. Kohgi, T. Osakabe, K. Iwasa, J. M. Mignot, I. N. Goncharenko, Y. Okayama, H. Takahashi, N. Mori, Y. Haga and T. Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn. **65** (1996) Suppl. B 99; M. Kohgi and T. Osakabe: Neutron News **9** (1998) 27.
- [22] A. Sumiyama, Y. Oda, H. Nagano, Y. Ōnuki, K. Shibutani and T. Komatsubara: J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 1294.
- [23] Y. Ōnuki and T. Komatsubara: J. Magn. Magn. Mater. **63&64** (1987) 281.
- [24] K. Satoh, T. Fujita, Y. Maeno, Y. Ōnuki and T. Komatsubara: J. Phys. Soc. Jpn. **58** (1989) 1012.
- [25] J. Rossat-Mignod, L.P. Regnault, J.L. Jacoud, C. Vettier, P. Lejay, J. Flouquet, E. Walker, D. Jaccard and A. Amato: J. Magn. Magn. Mater. **76&77** (1988) 376.
- [26] T. Sakakibara, T. Tayama, K. Matsuhira, H. Mitamura, H. Amitsuka, K. Maezawa and Y. Ōnuki: Phys. Rev. B **51** (1995) 12030.
- [27] H. Aoki, S. Uji, A. K. Albessard, Y. Ōnuki: Phys. Rev. Lett. **71** (1993) 2110.
- [28] H. Kadowaki, M. Sato and S. Kawarazaki: Phys. Rev. Lett. **92** (2004) 097204.
- [29] M. Sato, Y. Koike, S. Katano, N. Metoki, H. Kadowaki and S. Kawarazaki: J. Phys. Soc. Jpn. **70** Suppl.A (2001) 118.
- [30] M. C. Aronson, R. Osborn, R. A. Robinson, J. W. Lynn, R. Chau, C. L. Seaman, and M. B. Maple: Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 725; M. C. Aronson, R. Osborn, R. Chau, M. B. Maple, B. D. Rainford, and A. P. Murani: Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 197205.
- [31] T. Takimoto: J. Phys. Soc. Jpn. **75** (2006) 034714.
- [32] Y. Kuramoto, H. Kusunose and A. Kiss: J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 072001.

- [33] K. Iwasa, L. Hao, K. Kuwahara, M. Kohgi, S. R. Saha, H. Sugawara, Y. Aoki, H. Sato, T. Tayama and T. Sakakibara: *Phys. Rev. B* **72** (2005) 024414.
- [34] T. Sakakibara, T. Tayama, K. Kitami, M. Yokoyama, K. Tenya, H. Amitsuka, T. Matsumura, D. Aoki, Y. Onuki, Z. Kletowski and T. Suzuki: *J. Phys. Soc. Jpn.* **69** Suppl. A (2000) 25.
- [35] T. Onimaru, T. Sakakibara, N. Aso, H. Yoshizawa, H. S. Suzuki, and T. Takeuchi: *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 197201.
- [36] R. Shiina, O. Sakai and H. Shiba: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 094702.
- [37] D. Mannix, Y. Tanaka, D. Carbone, N. Bernhoeft, and S. Kunii: *Phys. Rev. Lett.* **95** (2005) 117206.
- [38] K. Kuwahara, K. Iwasa, M. Kohgi, N. Aso, M. Sera and F. Iga: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 093702.
- [39] C. Stock, C. Broholm, J. Hudis, H. J. Kang and C. Petrovic: *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 087001.
- [40] N. Metoki, Y. Haga, Y. Koike, and Y. Ōnuki: *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 5417.
- [41] N. K. Sato, N. Aso, K. Miyake, R. Shiina, P. Thalmeier, G. Varelogiannis, C. Geibel, F. Steglich, P. Fulde and T. Komatsubara: *Nature* **410** (2001) 340.
- [42] O. Stockert, J. Arndt, E. Faulhaber, C. Geibel, H. S. Jeevan, S. Kirchner, M. Loewenhaupt, K. Schmalzl, W. Schmidt, Q. Si and F. Steglich: *Nature Phys.* **7** (2011) 119.
- [43] T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky, J. van den Berg, A. J. Dirkmaat, P. H. Kes, G. J. Nieuwenhuys, and J. A. Mydosh: *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 2727.
- [44] W. Schlabit, J. Baumann, B. Pollit, U. Rauchschwalbe, H. M. Mayer, U. Ahlheim, and C. D. Bredl: *Z. Phys. B: Condens. Matter* **62** (1986) 171.
- [45] M. B. Maple, J. W. Chen, Y. Dalichaouch, T. Kohara, C. Rossel, M. S. Torikachvili, M. W. McElfresh, and J. D. Thompson: *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 185.
- [46] C. Broholm, J. K. Kjems, W. J. L. Buyers, P. Matthews, T. T. M. Palstra, A. A. Menovsky, and J. A. Mydosh: *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1467; C. Broholm, H. Lin, P. T. Matthews, T. E. Mason, W. J. L. Buyers, M. F. Collins, A. A. Menovsky, J. A. Mydosh and J. K. Kjems: *Phys. Rev. B* **43** (1991) 12809.
- [47] T. Kohara, Y. Kohori, K. Asayama, Y. Kitaoka, M. B. Maple and M. S. Torikachvili: *Solid State Commun.* **59** (1986) 603.
- [48] N. Shah, P. Chandra, P. Coleman and J.A. Mydosh: *Phys. Rev. B* **61** (2000) 564.
- [49] G.J. Nieuwenhuys: *Phys. Rev. B* **35** (1987) 5260.
- [50] A.E. Sikkema, W.J.L. Buyers, I. Affleck and J. Gan: *Phys. Rev. B* **54** (1996) 9322.
- [51] Y. Okuno and K. Miyake: *J. Phys. Soc. Jpn.* **67** (1998) 2469.
- [52] H. Yamagami and N. Hamada: *Physica B* **284-288** (2000) 1295.
- [53] H. Amitsuka and T. Sakakibara: *J. Phys. Soc. Jpn.* **63** (1994) 736.
- [54] P. Santini and G. Amoretti: *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 1027.
- [55] F.J. Ohkawa and H. Shimizu: *J. Phys.: Condens. Matter* **11** (1999) L519.
- [56] H. Harima, K. Miyake and J. Flouquet: *J. Phys. Soc. Jpn.* **79** (2010) 033705.
- [57] P. Thalmeier and T. Takimoto: *Phys. Rev. B* **83** (2011) 165110.
- [58] A. Kiss and P. Fazekas: *Phys. Rev. B* **71** (2005) 054415.

- [59] K. Hanzawa and N. Watanabe: J. Phys.: Condens. Matter **17** (2005) L419.
- [60] K. Haule and G. Kotliar: Nature Phys. **5** (2009) 796; Europhys. Lett. **89** (2010) 57006.
- [61] H. Kusunose and H. Harima: J. Phys. Soc. Jpn. **80** (2011) 084702.
- [62] F. Cricchio, F. Bultmark, O. Grånäs and L. Nördstrom: Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 107202.
- [63] V. Barzykin and L.P. Gor'kov: Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 4301.
- [64] T. Kasuya: J. Phys. Soc. Jpn. **66** (1997) 3348.
- [65] H. Ikeda and Y. Ohashi: Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 3723.
- [66] A. Virosztek, K. Maki, and B. Dora: Int. J. Mod. Phys. B **16** (2002) 1667.
- [67] P. Chandra, P. Coleman, J. A. Mydosh, and V. Tripathi: Nature **417** (2002) 831.
- [68] C.M. Varma and L. Zhu: Phys. Rev. Lett. **96** (2006) 036405.
- [69] S. Elgazzar, J. Ruzs, M. Amft, P. M. Oppeneer and J. A. Mydosh: Nature Materials **8** (2009) 337.
- [70] R. Okazaki, T. Shibauchi, H. J. Shi, Y. Haga, T. D. Matsuda, E. Yamamoto, Y. Onuki, H. Ikeda and Y. Matsuda: Science **28** (2011) 439.
- [71] S. Fujimoto: Phys. Rev. Lett. **106** (2011) 196407.
- [72] H. Amitsuka, M. Sato, N. Metoki, M. Yokoyama, K. Kuwahara, T. Sakakibara, H. Morimoto, S. Kawarazaki, Y. Miyako and J. A. Mydosh: Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 5114.
- [73] H. Amitsuka, M. Yokoyama, K. Tenya, T. Sakakibara, K. Kuwahara, M. Sato, N. Metoki, T. Honma, Y. Onuki, S. Kawarazaki, Y. Miyako, S. Ramakrishnan and J. A. Mydosh: J. Phys. Soc. Jpn. **69** Suppl. A (2000) 5.
- [74] M. Yokoyama, H. Amitsuka, K. Watanabe, S. Kawarazaki, H. Yoshizawa and J. A. Mydosh: J. Phys. Soc. Jpn. **71** Suppl. (2002) 264.
- [75] M. Yokoyama, H. Amitsuka, K. Tenya, K. Watanabe, S. Kawarazaki, H. Yoshizawa and J. A. Mydosh: Phys. Rev. B **72** (2005) 214419.
- [76] M. Yokoyama and H. Amitsuka: J. Phys. Soc. Jpn. **76** Suppl. A (2007) 136.
- [77] B. Wolf, W. Sixl, R. Graf, D. Finsterbusch, G. Bruls, B. Lüthi, E. A. Knetsch, A. A. Menovsky and J. A. Mydosh, J. Low Temp. Phys. **94** (1994) 307.
- [78] P. G. Niklowitz, C. Pfeleiderer, T. Keller, M. Vojta, Y.-K. Huang and J. A. Mydosh: Phys. Rev. Lett. **104** (2010) 106406.
- [79] K. Matsuda, Y. Kohori, T. Kohara, K. Kuwahara and H. Amitsuka: Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 087203.
- [80] G. Motoyama, T. Nishioka, and N. K. Sato, Phys. Rev. Lett. **90** (2003) 166402.
- [81] H. Amitsuka, K. Tenya, M. Yokoyama, A. Schenck, D. Andreica, F. N. Gyax, A. Amato, Y. Miyako, Ying Kai Huang and J.A. Mydosh: Physica B **326** (2003) 418.
- [82] H. Amitsuka, K. Matsuda, I. Kawasaki, K. Tenya, M. Yokoyama, C. Sekine, N. Tateiwa, T.C. Kobayashi, S. Kawarazaki, H. Yoshizawa: J. Magn. Magn. Mater. **310** (2007) 214.
- [83] E. Hassinger, G. Knebel, K. Izawa, P. Lejay, B. Salce, and J. Flouquet: Phys. Rev. B **77** (2008) 115117.
- [84] P. Burlet, F. Bourdarot, S. Quezel, J. Rossat-Mignod, P. Lejay, B. Chevalier and H. Hickey: J. Magn. Magn. Mater. **108** (1992) 202.

- [85] M. Yokoyama, H. Amitsuka, S. Itoh, I. Kawasaki, K. Tenya and H. Yoshizawa, J. Phys. Soc. Jpn. **73** (2004) 545.
- [86] M. Yokoyama, H. Amitsuka, S. Itoh, I. Kawasaki, K. Tenya and H. Yoshizawa: Physica B **359-361** (2005) 1129.
- [87] M. Yokoyama, K. Matsuda, H. Amitsuka, K. Tenya, N. Aso and H. Yoshizawa: J. Magn. Magn. Mater. **310** (2007) 328.
- [88] T. E. Mason, W. J. L. Buyers, T. Petersen, A. A. Menovsky and J. D. Garrett: J. Phys.: Condens. Matter **7** (1995) 5089.
- [89] A. Villaume, F. Bourdarot, E. Hassinger, S. Raymond, V. Taufour, D. Aoki and J. Flouquet: Phys. Rev. B **78** (2008) 012504.